

DISTRIBUTION STATEMENT A
Approved for Public Release
Distribution Unlimited

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Elektrotechnik
(Energie- und Informationstechnik)

**Herstellung und Untersuchung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten
für zukünftige hochintegrierte Halbleiterspeicher**

Karl Hornik

Promotionsausschuß: Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner (Vorsitzender)
Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele (1. Berichterstatter)
Prof. Dr.-Ing. K. Hoffmann (2. Berichterstatter)

Tag der Prüfung:

19.12.2001

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 28. Dezember 2001

20041112 058

REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)		2. REPORT DATE March 2001	3. REPORT TYPE AND DATES COVERED Dissertation	
4. TITLE AND SUBTITLE Herstellung und Untersuchung von (Ba,Sr)TiO ₃ -Duennschichten fuer zukuenftige hochintegrierte Halbleiterspeichr (Manufacture and Testing of (Ba,Sr) TiO ₃ thin layers for future highly integrated semiconductor storage)			5. FUNDING NUMBERS	
6. AUTHOR(S) Karl Hornik			8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER	
7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) Universitaet fuer der Bundeswehr Muenchen Fakultaet fuer Elektrotechnik Neubiberg GERMANY			10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER	
9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) UNIBW			11. SUPPLEMENTARY NOTES Text in German, 97 pages.	
12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT Category A; Public Release			12b. DISTRIBUTION CODE	
<p>ABSTRACT (Maximum 200 words)</p> <p>This study is concerned with the morphological and electrical qualities of thin mixed crystal systems in (Ba,Sr) TiO₃ layers that were shed out of the gas phase through metal-organic chemical vapor deposition. Influence parameters, such as field and temperature, layer thickness, stoichiometry, and electrode materials, as well as manufacturing conditions, are discussed. An essential difficulty that arose from this investigation involved the employment of mixed crystal systems as a non-transient relaxation streams in a short time frame and discusses present physical mechanisms. High frequency experiments rounded out the tests on non-conductor relaxation.</p> <p>Machine assisted translation.</p>				
14. SUBJECT TERMS UNIBW, Germany, Semiconductor storage, Thin mixed crystal systems, Gas phase, Metal-organic chemical vapor deposition, Insulators, Curie-von Schweidler process, Non-conductor relaxation			15. NUMBER OF PAGES	
			16. PRICE CODE	
17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT UNCLASSIFIED	18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE UNCLASSIFIED	19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT UNCLASSIFIED	20. LIMITATION OF ABSTRACT UL	

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Elektrotechnik
(Energie- und Informationstechnik)

**Herstellung und Untersuchung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten
für zukünftige hochintegrierte Halbleiterspeicher**

Karl Hornik

Promotionsausschuß: Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner (Vorsitzender)
Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele (1. Berichterstatter)
Prof. Dr.-Ing. K. Hoffmann (2. Berichterstatter)

Tag der Prüfung:

19.12.2001

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 28. Dezember 2001

AQ F05-01-0060

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Mischkristallsystem $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, im allgemeinen auch unter der Abkürzung BST bekannt.

In einer kurzen Einleitung wird die potentielle Verwendung von Dünnschichten dieses keramischen Materials als „high- ϵ “-Dielektrikum in zukünftigen Halbleiterspeichern unter technologischen sowie physikalisch-chemischen Gesichtspunkten erläutert. Eine umfassende Beschreibung der Materialeigenschaften von BST mit einer Vielzahl von Literaturbezügen findet sich im Anschluß daran im zweiten Kapitel. Ausgehend vom „Bulk“-Material werden charakteristische Merkmale des Materialsystems beschrieben um diese auf sehr dünne Filme zu übertragen bzw. wesentliche Unterschiede aufzuzeigen.

Dem dritten Kapitel ist die Herstellung der keramischen Dünnschichten gewidmet. Reduziert auf die chemischen Verfahren werden naßchemische Methoden sowie die Schichtabscheidung aus der Gasphase beschrieben. Einen wesentlichen Schwerpunkt bildet das MOCVD-Verfahren (metalorganic chemical vapor deposition). Ausführlich wird auf die prinzipielle Funktionsweise und wesentliche technologische Aspekte eingegangen. Erläuterungen zum Aufbau der Proben sowie zur Probenpräparation schließen dieses Kapitel ab.

Mit Hilfe des MOCVD-Verfahrens wird ein für die Halbleitertechnologie optimierter Prozeß für die Abscheidung der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Filme aus der Gasphase entwickelt. Einflüsse unterschiedlicher Prozeßparameter und technologiebedingter Rahmenbedingungen auf die kristallographischen und elektrischen Eigenschaften der keramischen Dünnschichten werden im vierten Kapitel diskutiert. Wesentliche Untersuchungsmethoden werden vorgestellt.

Die Arbeit befaßt sich weiterhin mit der Beschreibung der Relaxationsströme nach dem Curie- von Schweidler Gesetz und der diesen transienten Strömen zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen. Gerade im Hinblick auf die für flüchtige Speicher maßgeblichen Verluste im Kurzzeitbereich ist ein besseres Verständnis der zu beobachtenden Phänomene von entscheidender Bedeutung. Zu diesem Zweck werden transiente Ströme nach Spannungssprunganregung weit unterhalb einer Sekunde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse im fünften Kapitel mit verschiedenen Modellvorstellungen aus der Literatur verglichen und diskutiert. Zusätzliche Hochfrequenzuntersuchungen an $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten ergänzen die Untersuchungen zur dielektrischen Relaxation.

Eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit Ausblick auf zukünftige Untersuchungen findet sich im sechsten Kapitel.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Funktionsprinzip einer DRAM-Speicherzelle	5
2.2	Das Materialsystem (Ba,Sr)TiO ₃ als Dielektrikum	6
2.2.1	Grundlegende Erläuterungen	7
2.2.2	Dielektrische Eigenschaften von (Ba,Sr)TiO ₃	7
2.2.3	Fehlorderungen in der Perowskitstruktur	9
2.2.4	Korngrenzen in keramischen Materialien	12
2.2.5	Dünnschichten von (Ba,Sr)TiO ₃	14
2.3	Untersuchungen im Zeitbereich	17
2.3.1	Beschreibung der Verlustmechanismen	19
2.3.2	Debye-Relaxation	21
2.3.3	Curie- von Schwidler-Verhalten der Relaxationsströme	22
2.4	Untersuchungen im Frequenzbereich	27
3	Probenherstellung	31
3.1	Naßchemische Herstellungsverfahren	31
3.2	Schichtabscheidung aus der Gasphase	33
3.3	Aufbau der Proben	37
4	Probencharakterisierung	39
4.1	Untersuchungsmethoden	39
4.1.1	Morphologische Charakterisierung	39
4.1.2	Bestimmung der Stöchiometrie	42
4.1.3	Ermittlung der Schichtdicke	43
4.1.4	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	45
4.2	Einflüsse auf die Schichteigenschaften	49
4.2.1	Variation der (Ba,Sr)TiO ₃ -Abscheidetemperatur	49
4.2.2	Veränderungen der Stöchiometrie	52
4.2.3	Einfluß der (Ba,Sr)TiO ₃ -Schichtdicke	53
4.2.4	Einfluß unterschiedlicher Substratmaterialien	55
4.2.5	Thermische Behandlung der Proben	57

5 Dielektrische Relaxation	61
5.1 Relaxationsstrommessung im Zeitbereich	61
5.1.1 Meßprinzip und Schaltungskonzept.....	61
5.1.2 Ergebnisse der Relaxationsstrommessungen	63
5.1.3 Zeitbereichsgrenzen des Curie- von Schweidler-Verhaltens	64
5.1.4 Feld- und Probendickenabhängigkeit der Relaxationsströme.....	64
5.1.5 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme	66
5.1.6 Einfluß der Stöchiometrie auf die Relaxationsströme	66
5.1.7 Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Relaxationsströme	67
5.2 Hochfrequenzuntersuchungen.....	68
5.2.1 Meßverfahren	68
5.2.2 Impedanzmessungen im Brückenverfahren	68
5.2.3 Impedanzmessungen im GHz-Bereich.....	69
5.2.4 Ergebnisse und Diskussion	70
5.3 Diskussion.....	74
5.3.1 Ursachen für die Curie- von Schweidler-Ströme.....	74
5.3.2 Einfluß der Herstellungsmethode auf die Relaxationsströme.....	77
5.3.3 Abhängigkeit der Relaxationsströme von der Abscheidetemperatur.....	77
5.3.4 Dotierungs- und Stöchiometrieabhängigkeit der Relaxationsströme	78
6 Zusammenfassung und Ausblick	79
Literaturverzeichnis	83
Danksagung	99

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Γ	Gammafunktion
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
σ	elektrische Leitfähigkeit
Θ	Winkel
ω	Kreisfrequenz
τ	Relaxationszeit
α	Exponent des Curie- von Schweidler Gesetzes
$\delta, \delta(t)$	Verlustwinkel, Deltafunktion
$\epsilon_0, \epsilon_r, \epsilon_\infty, \epsilon_S$	elektrische Feldkonstante, Dielektrizitätszahl, Hochfrequenz~, statische ~
Ω_D	Debye-Frequenz
α_F	Stromverstärkung
ΔH_S	Standardenthalpie
ν_{ph}	Phononenfrequenz
ΔS_S	Standardentropie
ΔW_t	Aktivierungsenergie für einen Hopping-Prozeß
A	normierte Wellengröße (einlaufend)
A	Fläche
A^-	ionisierter Akzeptor
b	normierte Wellengröße (reflektiert)
c	Skalierungsfaktor
$C, C_{HF}, C_K, C_{KV}, C_{KG}, C_{EG}$	Kapazität, Hochfrequenz~, Kompensations~, Kornvolumen~, Korngrenz~, Elektrodengrenzflächen~
C_{CW}	Curie-Weiß-Konstante
d	Schichtdicke
D	elektrische Verschiebungsdichte
D^+	ionsierter Donator
d_{KG}	Korngrenzenausdehnung

E, E_{ac}, E_{th}	elektrische Feldstärke, Aktivierungsfeldstärke, Schwellenfeld
E_C, E_0	Koerzitivfeldstärke, Feldsprungamplitude
F	Minimale Strukturgröße bei der Halbleiterfertigung
$f, f(t), f(W)$	Frequenz, dielekt. Antwortfunktion, Besetzungswahrscheinlichkeit
G, G_L	Leitwert, Leckleitwert
k	Boltzmannkonstante
K_S	Massenwirkungskonstante
m	Geradensteigung
R, R_{EL}, R_K, R_{KG}	elektrischer Widerstand, Elektroden~, Korn~, Korngrenz~
$\underline{S}_{11}, \underline{S}_{22}$	komplexe Eingangsreflexionsfaktoren
$\underline{S}_{12}, \underline{S}_{21}$	komplexe Transmissionskoeffizienten
T, T_C, T_{CW}	Temperatur, Umwandlungs~, Curie-Weiß~
t_{eq}	äquivalente SiO ₂ -Dicke
U, U_A, U_B, U_C	Spannung, Ausgangs~, Betriebs~, Kondensator~
U_{BE}, U_{CB}, U_{CE}	Basis-Emitter-Spannung, Kollektor-Basis~, Kollektor-Emitter~
U_i, U_0	Fehlertension, Spannungssprung-Amplitude
V_{CC}	Betriebsspannung eines integrierten Bausteins
W_a	Aktivierungsenergie
W_A, W_B	verschmiertes Energieniveau nahe der Leitungsbandkante, ~ nahe der Valenzbandkante
W_L, W_V, W_{bg}	Leitungsbandkante, Valenzbandkante (Energiewerte), Bandabstand
X, X_∞	Suszeptibilität, Hochfrequenz~
\underline{Y}	komplexe Admittanz

1 Einleitung

Ein nahezu unbegrenzter Bedarf an schnellen Arbeitsspeichern in Computersystemen hat zu einer einzigartigen technologischen Entwicklung bei Speicherchips geführt, die durch das Mooresche Gesetz beschrieben wird: Vervierfachung der Speicherdichte von DRAMs (Dynamic Random Access Memories) alle drei Jahre (Abbildung 1-1). Diese Entwicklung war immer wieder von neuen technologischen Innovationen begleitet, so z. B. der Erweiterung des Einsatzbereiches der optischen Lithographie in den UV-Bereich. Die noch vor einem Jahrzehnt bei 1 μm Auflösung vermutete Grenze der optischen Lithographie wird heute eher bei 0,1 μm gesehen. Die laterale Verkleinerung der Strukturen stößt allerdings zunehmend an physikalische und wirtschaftliche Grenzen und zwingt zum Einsatz neuer Materialien und Konzepte. Eine Möglichkeit sind neue Dielektrika mit großer Dielektrizitätskonstante für die Speicherzellen eines DRAMs.

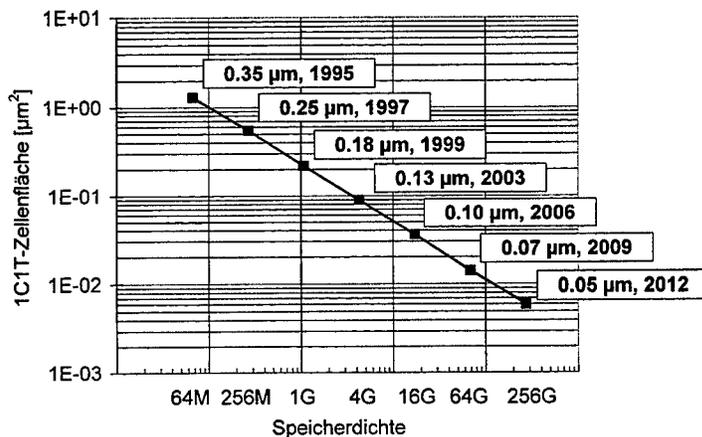


Abbildung 1-1 Prognose für die zukünftige Entwicklung der DRAM-Technologie; Beziehung zwischen Speicherdichte und 1T-1C-Speicherzellenfläche [Zur99].

Die Speicherzellen in modernen DRAMs benötigen mehr als die Hälfte der zur Verfügung stehenden Chipfläche, so daß der Druck zur Verkleinerung der dafür notwendigen Strukturen am größten ist. Die Speicherzelle eines DRAMs besteht aus einem Speicherkondensator, auf dem die Information in Form von Ladung abgelegt wird, und einem Schalt-Transistor, mit dem sich der Kondensator ansteuern läßt. Während der Schalt-Transistor die Grenze der Skalierung noch nicht erreicht hat, führt die Forderung nach einem sicher bewertbaren Informationszustand mit einer Mindestladung von ca. 25 fC auf dem Speicherkondensator bei der weiteren Verkleinerung zu einer Faltung der Elektrodenflächen in die Dritte Dimension (Abbildung 1-2). Bereits im 4 Mbit-Speicher hat man deshalb den Speicherkondensator entweder in der Silizium-Oberfläche versenkt (Trench-Zelle) oder über dem Auswahl-Transistor angeordnet (Stack-Zelle). Gleichzeitig mußte ein Dielektrikum entwickelt werden, das sich mit den nun dreidimensional verlaufenden Elektrodenflächen in genügend niedriger Defektdichte herstellen ließ. Diese Anforderungen wurden durch ein Mehrschichtsystem aus SiO_2 und Si_3N_4 (ONO) erfüllt. Mit Hilfe von dünneren Schichten gelang es mit diesen Systemen, eine Kapazitätsdichte von $10 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ zu erreichen. Einer weiteren Verminderung der Schichtdicken steht allerdings der direkte Tunneleffekt entgegen, der zu nicht tolerierbaren hohen Leckströmen führt. Der Forderung nach der Mindestladung von 25 fC kann nur mit einer weiteren Erhöhung der Kondensatorfläche oder der Dielektrizitätskonstanten begegnet werden. Die Vergrößerung der Kondensatorfläche bei gleichzeitiger Verminderung der lateral zur Verfügung stehenden Fläche ist aber nur durch aufwendig herzustellende Konstruktionen mit einem großen Verhältnis zwischen Ausdehnung senkrecht und parallel zur Oberfläche (Aspektverhältnis) zu erreichen. Neben der teuren Herstellung dieser Strukturen stößt man mit der heute fast ausschließlich verwendeten Stack-Zelle wegen ihres großen Aspektverhältnisses schnell an die Grenzen der mit höherer Auflösung abnehmenden Schärfentiefe der optischen Lithographie.

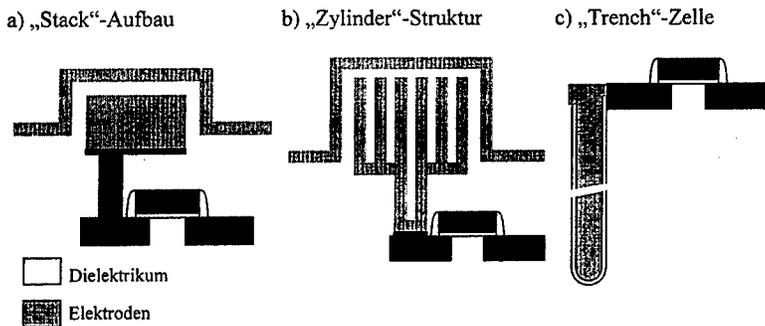


Abbildung 1-2 Veranschaulichung der zunehmenden Komplexität (Aspekt-Verhältnis) der DRAM-Kondensatorstrukturen, um traditionelle Dielektrika an die Erfordernisse immer kleiner werdender Geometrien anzupassen [Zur99].

Als Alternative bietet sich an, neue Materialien mit wesentlich höheren Dielektrizitätskonstanten als den bisher bekannten SiO_2 ($\epsilon \approx 3,9$) oder ONO ($\epsilon \approx 6$) zu integrieren. Das bereits für Einzelbauelemente (Tantalkondensatoren) eingesetzte Ta_2O_5 wird wegen seiner relativ geringen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon \approx 20$) nur als Zwischenlösung angesehen, besitzt aber den Vorteil der Verträglichkeit mit dem bis jetzt verwendeten Elektrodenmaterial Silizium.

Einige ionische Kristalle mit Perowskitstruktur wie BaTiO_3 zeigen dagegen eine sehr hohe Polarisierbarkeit, die ihre Ursache in einer leichten Deformierbarkeit der Elektronenhüllen und der leichten Verschiebung der Ionen aus ihrer Gleichgewichtslage im äußeren elektrischen Feld hat. Unterhalb der Curie-Temperatur kommt es sogar zur Ausbildung von spontaner Polarisierung entlang günstiger Kristallrichtungen (Ferroelektrizität), die sich durch ein äußeres elektrisches Feld nach Überwindung einer kritischen Feldstärke beim Durchlaufen einer Hysterese-Kurve „umschalten“ läßt. Für die Anwendung als Dielektrikum mit hoher Dielektrizitätskonstante läßt sich die für diesen Fall nicht gewünschte ferroelektrische Phase dadurch unterdrücken, daß man Strontium beimischt. SrTiO_3 hat eine sehr niedrige Curie-Temperatur, so daß ein im geeigneten Verhältnis gemischtes $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST) bei Raumtemperatur in seiner paraelektrischen Phase betrieben werden kann.

Mit dünnen Schichten von BST sind bereits Dielektrizitätskonstanten von ca. 600 erreicht worden. Allerdings lassen sich diese neuartigen Dielektrika nicht mehr mit dem traditionellen Elektrodenmaterial (Poly-)Silizium kombinieren. Vielmehr erfordert das Abscheiden und Tempern in Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen um 600°C inerte Elektrodenmaterialien wie Platin oder leitfähige Oxide wie RuO_2 sowie Diffusionsbarrieren wie TiN , die eine Reaktion von diffundierendem Sauerstoff mit der leitfähigen Verbindung aus Polysilizium zwischen Kondensator und Transistor (Plug) verhindern. Die chemisch inerte Natur des Platins behindert andererseits die Feinstrukturierung der Elektroden mit reaktivem Ionenätzen (RIE), so daß neue Ätzverfahren entwickelt werden müssen. Trotz der hohen Dielektrizitätskonstanten von BST muß für die 1-, 4-, und 16 Gbit-Speichergenerationen das Dielektrikum auf nichtplanaren Elektroden mit allerdings moderaten Aspektverhältnissen von 1-2 abgeschieden werden, was nur durch den Einsatz von MOCVD (chemischer Abscheidung aus der Dampfphase mit metallorganischen Prekursoren) gelingt. Die Entwicklung dieses Abscheidungsverfahrens bedeutet eine extreme Herausforderung an die Prozesstechnologie, da ein dreikomponentiges Prekursoren-System gefunden werden muß, das bei möglichst niedrigen Abscheidetemperaturen zu den gewünschten Schichteigenschaften wie richtige Stöchiometrie, niedrige Defektdichte, hohe Kantenbedeckung, niedrige Leckströme, hohe Dielektrizitätskonstante und gute Langzeitstabilität führen muß. Die polykristalline Natur der BST-Schichten impliziert zudem andere Leckstrom-Mechanismen und ein anderes Ausfallverhalten als die von herkömmlichen amorphen Dielektrika.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung eines MOCVD-Prozesses für die metallorganische Abscheidung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten aus der Gasphase. Es sollen die Einflüsse unterschiedlicher Abscheideparameter und Rahmenbedingungen auf wesentliche Kenngrößen im Hinblick auf morphologische und elektrische Eigenschaften untersucht werden. Basierend auf diesen Ergebnissen soll ein optimierter Prozeß für die Technologie zukünftiger Speichergenerationen vorgestellt werden (Kapitel 3 und 4).

Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Untersuchung und Diskussion des Einflusses dielektrischer Verluste auf den zukünftigen Einsatz der paraelektrischen (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten in hochintegrierten Halbleiterspeichern. Zu diesem Zweck sollen transiente Ströme nach dem Prinzip der Spannungssprungmethode im Zeitbereich über einen großen Temperaturbereich aufgenommen und mögliche physikalische Mechanismen für die beobachteten Relaxationsphänomene diskutiert werden (Kapitel 5).

2 Grundlagen

2.1 Funktionsprinzip einer DRAM-Speicherzelle

Im folgenden wird kurz auf die grundlegende Funktionsweise einer Ein-Transistor-Ein-Kondensator (1T-1C)-DRAM-Zelle eingegangen, aus der sich die Anforderungen an zukünftige Dielektrika für Halbleiterspeicherkondensatoren ableiten lassen.

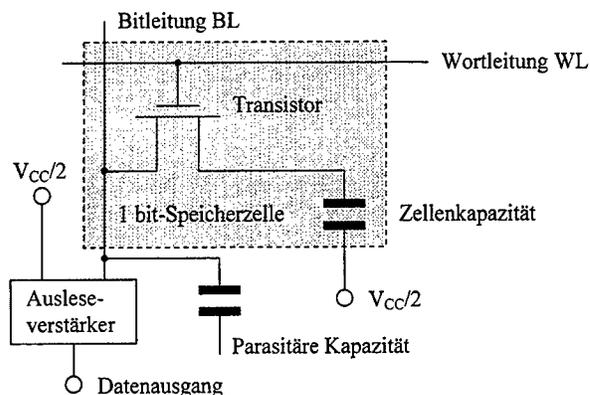


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung einer 1T-1C-Speicherzelle mit Zellenkapazität und Auswahltransistor.

Wie in Abbildung 2-1 dargestellt, besteht die 1T-1C-Speicherzelle aus einem Auswahltransistor und einem Speicherkondensator, welcher digitale Information in Form von elektrischer Ladung speichert. Wird die Wort-Leitung mit dem Betriebsspannungspotential verbunden, so gelangt der entsprechende Auswahltransistor in den leitenden Zustand. Über die Bit-Leitung kann der Speicherkondensator entweder mit Nullspannungs- (logisch „0“) oder Betriebsspannungspotential (logisch „1“) verbunden werden. Mit Bezug auf die untere

Kondensatorplatte, an welcher das Potential $V_{CC}/2$ fest anliegt, wird der Kondensator entweder auf halbe negative („0“) oder auf halbe positive („1“) Betriebsspannung geladen. Nach dem Schreibvorgang wird der Auswahltransistor wieder abgeschaltet. Da der Kondensator nicht verlustfrei ist, sinkt durch Selbstentladung die Kondensatorspannung und die gespeicherte Information geht langsam verloren. In regelmäßigen Zeitabständen (Refresh-time) muß deshalb die gespeicherte Information ausgelesen und „aufgefrischt“ werden. Aus diesem Grund wird dieser Speicher dynamischer oder auch flüchtiger Speicher genannt.

Um die gespeicherte Information auszulesen, werden die Bitleitung und eine Referenzleitung BL auf halbes Betriebsspannungspotential vorgeladen und der Auswahltransistor eingeschaltet. Über den leitenden Transistor findet daraufhin eine Umverteilung der Ladung aus dem Zellenkondensator in die parasitäre Bitleitungskapazität statt. Diese Ladungsumverteilung führt entweder zu einem leichten Anstieg oder einem leichten Absinken der Spannung über der Bitleitung. Der Ausleseverstärker vergleicht diese Spannung mit der Referenzspannung und interpretiert die Differenzspannung entweder als logische „1“ oder „0“. Nach jedem Lesevorgang wird die ausgelesene Information in den Zellenkondensator zurückgeschrieben.

In der Praxis übersteigt der Wert der parasitären Bitleitungskapazität bedingt durch den internen Aufbau des DRAMs den Wert der eigentlichen Zellenkapazität um ein Vielfaches. Dies hat zur Folge, daß das beschriebene Differenzsignal nur sehr klein ist (ca. 100 - 200 mV) [Kla94]. Ein korrektes Auslesen ist dadurch erschwert. Eine Verbesserung der Datensicherheit kann also folglich nur durch sensiblere Ausleseverstärker oder durch Vergrößerung der Zellenkapazität verbunden mit einer geringen Selbstentladung erzielt werden. Eine geometrische Vergrößerung der Zellenkapazität steht allerdings einer fortschreitenden Integration entgegen.

2.2 Das Materialsystem $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ als Dielektrikum

Aus der Funktionsweise eines DRAMs ergeben sich grundlegende Voraussetzungen für die Anwendung dielektrischer Materialien in zukünftigen Speichern hauptsächlich aus der Forderung nach hohen Dielektrizitätszahlen verbunden mit sehr kleinen Verlusten um der fortschreitenden Integration gerecht zu werden. Im Bereich der DRAMs wird die Elektrokeramik $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, auch kurz BST genannt, als aussichtsreiches Material für zukünftige Halbleiterspeicheranwendungen angesehen. Im nachfolgenden Kapitel werden die wichtigsten Materialeigenschaften von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, insbesondere aus dem Bereich der Bulk-Keramiken, zusammengefaßt.

2.2.1 Grundlegende Erläuterungen

Das Metalloxid $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ist ein Mischkristallsystem der homöotypen Kristallstrukturen von Bariumtitanat BaTiO_3 und Strontiumtitanat SrTiO_3 mit einer sog. Perowskitstruktur ABX_3 (Abbildung 2-2). Der Aufbau ist kubisch. Die an den Würfecken befindlichen A-Plätze werden statistisch verteilt von den zweifach positiv geladenen Barium- oder Strontium-Kationen, die vergleichbare Atomradien aufweisen, besetzt. Diese bilden mit den an den Seitenflächen bzw. an den X-Plätzen befindlichen Sauerstoff-Anionen eine kubisch-dichteste Packung, in deren O_6 -Oktaeder-Lücken die kleineren Ti-Kationen auf den B-Plätzen untergebracht sind. Die Bindungen in Metalloxiden zeigen überwiegend ionischen Charakter.

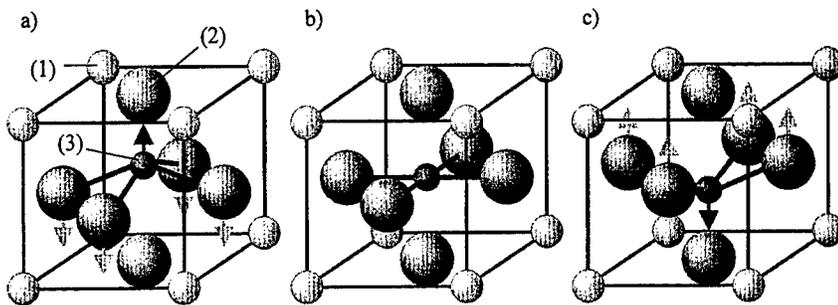


Abbildung 2-2 Darstellung der kubischen Perowskitstruktur für das Mischkristallsystem $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ in der paraelektrischen und ferroelektrischen Phase; (1) Große Kationen (Sr^{2+} , Ba^{2+}), (2) Sauerstoff-Anion (O^{2-}), (3) Kleines Kation (Ti^{4+}).

Bei Temperaturen unterhalb von 400 K ist BaTiO_3 ferroelektrisch [Lan81]. SrTiO_3 zeigt oberhalb von 28 K paraelektrische Eigenschaften verbunden mit einem Curie-Weiß-Verhalten der Dielektrizitätszahl [Lan81]. Aufgrund einer vollständigen Mischbarkeit beider Materialien läßt sich die ferroelektrische Umwandlungstemperatur über einen ausgedehnten Temperaturbereich einstellen.

2.2.2 Dielektrische Eigenschaften von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$

Unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur T_C (Curie-Temperatur) weist das Metalloxid $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ferroelektrisches Verhalten auf [Lan81]. Darüber ist die Keramik paraelektrisch. Die Dielektrizitätskonstante folgt oberhalb der Temperatur T_{CW} einem Curie-Weiß-Gesetz:

$$\epsilon_r \approx \frac{C}{T - T_{CW}} \quad (2-1)$$

Durch anteilige Substitution von Strontium- durch Barium-Atome lässt sich nicht nur die ferroelektrische Umwandlungstemperatur T_C , sondern auch das Maximum der temperaturabhängigen Dielektrizitätszahl über einen weiten Temperaturbereich einstellen, wie in Abbildung 2-3a) für den Fall einer Bulk-Keramik illustriert ist. Da für eine DRAM-Anwendung eine sehr hohe Dielektrizitätszahl, insbesondere im Raumtemperaturbereich erwünscht ist, findet man in der Literatur für Kondensatoranwendungen häufig Stöchiometrien mit einem Barium-Strontium-Verhältnis von 7:3. Keramische Dünnschichten dieser Zusammensetzung werden auch in vorliegender Arbeit schwerpunktmäßig betrachtet.

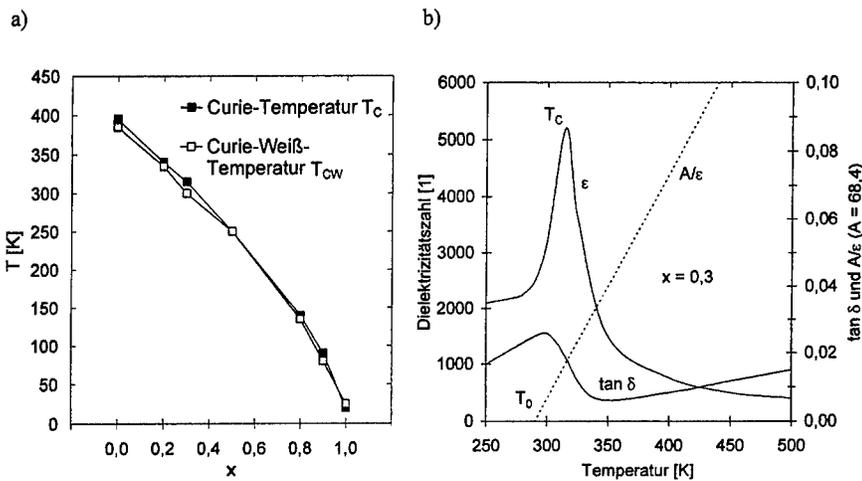


Abbildung 2-3 a) Verlauf der Curie- (T_C) und der Curie-Weiß-Temperatur (T_{CW}) für das Materialsystem $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ in Abhängigkeit vom Ba/Sr-Verhältnis [Hil96].
 b) Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl und des Verlustfaktors für eine $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ -Probe bei einer Frequenz von 1 KHz [Hil96].

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl und des Verlustfaktors einer $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ Keramik zeigt Abbildung 2-3b). Man erkennt, daß das Maximum der Dielektrizitätszahl ($\epsilon_r \approx 5000$) im Bereich der Raumtemperatur zu finden ist. Die dargestellten Verluste sind sowohl auf extrinsische Defekte als auch, innerhalb der ferroelektrischen Phase, auf Domänenwandverluste zurückzuführen [Hil96]. Messungen an $(Ba,Sr)TiO_3$ -Keramiken mit ähnlichen Zusammensetzungen zeigen bei 3 Ghz vergleichbar hohe Dielektrizitätszahlen im betrachteten Temperaturbereich (ϵ_r (T_C) ≈ 5200) [Dar53]. Die Autoren berichten über einen Anstieg des Verlustfaktors mit wachsender Frequenz und sinkender Temperatur im Temperaturbereich von $-40^\circ C$ bis $50^\circ C$. In Übereinstimmung mit den Messungen aus Abbildung 2-3b) finden die Autoren in der zitierten Arbeit ein lokales Maximum der Verluste im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur [Hil96].

Mikrowellenuntersuchungen an polykristallinen $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_3$ im Frequenzbereich von 3 bis 36 GHz zeigen, daß die gefundenen Verluste proportional zur Meßfrequenz sind [Rup62]. Eine ausgeprägte Korngrößenabhängigkeit des Verlustfaktors konnte nicht nachgewiesen werden. Die Autoren führen daher in erster Linie Verunreinigungen als Ursache für die gemessenen extrinsischen Verluste an und unterstützen diese Aussage durch Untersuchungen an dotierten Proben.

Die vorangegangenen Ausführungen verdeutlichen, daß eine Vielzahl der elektrischen Eigenschaften des Materialsystems $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ auf Defekte zurückzuführen ist. Eine Übersicht über die grundlegende Defektchemie gibt das nachfolgende Kapitel.

2.2.3 Fehlordnungen in der Perowskitstruktur

Neben mehrdimensionalen Gitterdefekten sind Punktdefekte wie Leerstellen, Elektronen, Löcher und Verunreinigungen, die vornehmlich als Substitutionsdefekte auftreten, die häufigsten Defekte, die in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ zu finden sind [Was95]. Im Gegensatz zu Schottky-Fehlordnungen, die eine Leerstellenbildung nach sich ziehen, spielen Frenkel-Fehlordnungen bei Perowskiten aufgrund des hohen Füllvolumens in der Gitterzelle nur eine untergeordnete Rolle. Die Verunreinigung durch heterovalente Ionen bedingt die Bildung entgegengesetzt geladener Defekte wie Sauerstoffleerstellen oder Löcher, um der Forderung nach Ladungsneutralität gerecht zu werden.

Die Defektchemie, die das elektrische Verhalten von Keramiken sehr gut beschreibt, ist auf keramische Dünnschichten nicht vollständig übertragbar. Defekte in keramischen Dünnschichten sind bisher noch nicht ausreichend untersucht [Was95]. Die nachfolgenden Beschreibungen der Defektchemie der Titanate beziehen sich folglich auf Zusammenhänge aus dem Bereich Bulk-Keramiken.

Intrinsische Defekte

Zur Beschreibung von Punktdefekten wird die Kröger-Vink-Nomenklatur verwendet [Smy84] [Krö56]. Darin bezeichnen die Symbole V_M^x , V_M^l und V_M^l jeweils eine neutrale, einfach negativ bzw. zweifach negativ geladene Kationleerstelle auf dem Metallplatz. V_O^x , V_O^o und V_O^{**} beschreiben dementsprechend jeweils eine neutrale, einfach positiv und zweifach positiv geladene Anionleerstelle auf dem Sauerstoffplatz. Die oberen Indizes kennzeichnen folglich die Relativladungen der Defekte bzgl. des neutralen Gitters, die unteren den Gitterplatz. Zwischengitterplätze werden jeweils mit dem unteren Indize „i“ gekennzeichnet. Sie sind aber, wie bereits erwähnt, bei Perowskiten vernachlässigbar. Eine Schottky-Fehlordnung in Perowskiten stellt sich in einem stöchiometrischen Verhältnis aller drei möglichen Leerstellen ein.

Es gilt:



Nil bezeichnet dabei den defekten Kristall. Die Kinetik dieser Reaktion läßt sich durch ein Massenwirkungsgesetz beschreiben:

$$[V_{\text{O}}^{\parallel}] [V_{\text{O}}^{\parallel}] [V_{\text{O}}^{**}]^3 = K_s(T) = K_s' e^{-\Delta S_s/k} e^{-\Delta H_s/kT} \quad (2-3)$$

Dabei sind die Konzentrationen der einzelnen Leerstellensorten jeweils mit eckigen Klammern gekennzeichnet. K_s beschreibt die Massenwirkungskonstante, ΔS_s und ΔH_s die Standardentropie bzw. Standardenthalpie, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Aus obiger Gleichung läßt sich ableiten, daß intrinsische Leerstellenkonzentrationen sogar im Bereich der Sintertemperatur nur einige ppm betragen [Was95]. Dieser Wert liegt unterhalb der Konzentration der Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien, die bei der Herstellung in das Kristallgitter eingebaut werden. Sie sind somit vernachlässigbar.

Heterovalente Verunreinigungen

Aufgrund der geringen Konzentration intrinsischer Defekte spielen Verunreinigungen in Titanaten eine bedeutende Rolle. Wie bereits erwähnt, erfolgt der Einbau von Fremdatomen in der Regel nicht auf Zwischengitterplätzen, sondern auf regulären Gitterplätzen. Der Einbau von heterovalenten Ionen, d. h. Ionen, die sich in der Ladung von den zu ersetzenden Ionen unterscheiden, führt zur Bildung entgegengesetzt geladener Defekte um die Ladungsneutralität zu erhalten. Ihr Einbauplatz im Gitter hängt im wesentlichen von deren Größe und Ladung ab. Kationen, die mehr Ladung tragen als das zu ersetzende Ion, wirken als Donatoren und benötigen zur Kompensation Elektronen oder Kationleerstellen. Kationen, die weniger Ladung tragen, werden dementsprechend Akzeptoren genannt und bedingen die Bildung von positiv geladenen Defekten wie Sauerstoffleerstellen oder Löcher. Donatorartige Verunreinigungen sind zum Beispiel Ce, La und Nb. Akzeptorartige Verunreinigungen in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ sind Na, Al, Ni und Mg. Da in der Natur Ionen mit kleineren Oxidationszahlen häufiger zu finden sind als Ionen mit großen Oxidationszahlen, kann davon ausgegangen werden, daß nach Herstellung der Titanatkeramik akzeptorartige Zustände vorliegen.

Wie in der nachfolgenden Gleichung am Beispiel einer Akzeptorverunreinigung gezeigt wird, muß allerdings mit $n = e$ und $p = h$ die Elektroneutralität immer erfüllt sein.



Aufgrund des hohen Bandabstandes W_{bg} von $(Ba,Sr)TiO_3$ ($W_{bg} \approx 3,2$ eV bei $T = 0$ K) [Cha81] [Cop97] kann angenommen werden, daß eine Generation von Elektron-Loch-Paaren nur durch Aktivierung über den Bandabstand gemäß



erfolgen kann. Die Generation wird über ein Massenwirkungsgesetz beschrieben:

$$n \cdot p = K_i e^{-W_{bg}/kT} \quad (2-6)$$

Die elektrischen Eigenschaften von Titanatkeramiken im Temperaturbereich unterhalb von 700 K sind stark von den Prozeßparametern, speziell dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} während der Herstellung abhängig. Bei Temperaturen $\gg 900$ K wird bei reduzierendem Gasatmosphären Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung aus dem stöchiometrischen Perowskitgitter ausgebaut:



Dabei entsteht eine sehr hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration in der Keramik. Die Sauerstoffleerstellen bilden sogenannte „flache Donatoren“ mit einer Aktivierungsenergie $W_D \ll 0,1$ eV [Was94] mit der Folge, daß die Keramik wird n-leitend wird.

Bei Temperaturen über 1200 K stellt sich das Schottky-Gleichgewicht ein und beeinflusst die Anzahl der Kationen- bzw. Sauerstoffleerstellen. Bei Sauerstoffpartialdrücken, die über dem stöchiometrischen Sauerstoffgehalt liegen, erfolgt ein teilweises Auffüllen der durch Akzeptoren erzeugten extrinsischen Sauerstoffleerstellen mit Sauerstoff aus der Atmosphäre. Für den Einbau in das Perowskitgitter werden zwei Elektronen aus dem Valenzband benötigt. Die Oxidationsgleichung ist somit:



Die äquivalente Anzahl der Löcher wird von ionisierten Akzeptoren eingefangen. Die Ionisierungsenergie liegt im Bereich von 0,5 bis 2,5 eV [Cha76]. Aufgrund dieser tiefen energetischen Lage der Akzeptorniveaus zeigen diese Keramiken stark isolierendes Verhalten.

2.2.4 Korngrenzen in keramischen Materialien

Bei der Herstellung von Keramiken bilden sich kristalline Körner aus, die von willkürlich gewachsenen Großwinkelkorngrenzen separiert werden [Was94]. Die Größe der Körner liegt, abhängig von Prozeßroute und Prozeßparameter, im Bereich von unter einem Mikrometer bis ca. $100\ \mu\text{m}$ [Vol96] [Arl85]. In SrTiO_3 -Keramiken wurden kristallographisch scharfe Korngrenzen über HRTEM-Untersuchungen (high resolution transmission electron microscopy) nachgewiesen. Die dabei gefundene Gitterordnung an der Korngrenze erstreckt sich über einen Bereich von nur einigen wenigen Gitterzellen.

Abbildung 2-4 zeigt ein elektrisches Ersatzschaltbild für eine keramisches Material. Elektrodengrenzflächen, Korn sowie Korngrenzen werden in dem dargestellten Modell jeweils mit parallelen RC-Gliedern beschrieben [Vol94]. Korn- und Elektrodengrenzflächen werden im allgemeinen als verarmte Raumladungszonen interpretiert. Sie bilden hochresistive Schichten [Vol94] [Neu86]. Aufgrund der sehr hohen Anzahl von Korngrenzen kann der Elektrodeneinfluß in Keramiken in der Regel vernachlässigt werden.

Für akzeptor-dotierte Keramiken wurde nachgewiesen, daß die Leitfähigkeit an der Korngrenze je nach Art und Konzentration des Akzeptors ca. 1-4 Größenordnungen unter der Bulkleitfähigkeit liegt. Die Korngrenzenleitfähigkeit ist stark temperaturabhängig und bestimmt die Gesamtleitfähigkeit der Keramik [Vol97].

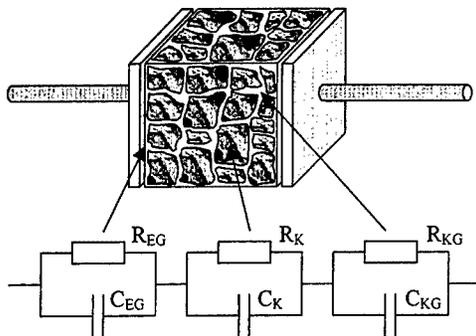


Abbildung 2-4 Vereinfachtes Modell der Mikrostruktur für eine Keramik und entsprechendes Ersatzschaltbild, welches die Einzelbeiträge von Elektrodengrenzflächen, der Körner und der Korngrenzen beschreibt.

2.2.5 Dünnschichten von (Ba,Sr)TiO₃

Statische Dielektrizitätszahl von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten

Im Gegensatz zu den extrem hohen Dielektrizitätszahlen ($\epsilon_r = 2000 \dots 5200$) von BST-Bulk-Keramiken [Hil96] findet man in der Literatur für BST-Dünnschichten Werte in der Größenordnung von 160-600 [Kot96]. Herstellungsprozeß, Prozeßparameter sowie Substrat haben einen großen Einfluß auf die relative Dielektrizitätszahl [Kaw93] [Kna96] [Iva95] [Pen94]. Zusätzlich wird in der Literatur über eine signifikante Schichtdickenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl berichtet [Bas97] [Tak94]. Die genaue Ursache ist noch nicht ausreichend geklärt. Es besteht allerdings die Vermutung, daß durch eine Art Grenzflächenschicht an den Elektroden oder durch mechanischen Stress durch das darunterliegende Substrat eine Herabsetzung der effektiven Dielektrizitätszahl erfolgen könnte. Eine ausführliche Übersicht über weitere, theoretisch mögliche Ursachen für diesen beschriebenen Probendickeneffekt gibt Waser [Was97].

Wie bereits erwähnt, zeigen BST-Keramiken unterhalb der Umwandlungstemperatur ferroelektrische Eigenschaften, verbunden mit mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl über den gesamten Temperaturbereich. Dieses Verhalten ist bei (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten nicht zu finden [Bas97]. Die Dünnschichten weisen eine sehr viel geringere Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl auf. Das Maximum der relativen Dielektrizitätszahl im Bereich der theoretischen Phasenumwandlungstemperatur ist über einen weiten Temperaturbereich verschmiert [Bas97] [Was97]. Die Curie-Temperatur ist im Vergleich zu Bulk-Keramiken leicht verschoben, die Curie-Konstante ist im Vergleich mit dem Bulkwert sehr viel kleiner. Unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von Bulk-Keramiken läßt sich bei BST-Dünnschichten keine Ferroelektrizität nachweisen. Häufig werden (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten deshalb auch als *superparaelektrisch* bezeichnet.

Die Ursache für die fehlende Ferroelektrizität ist entweder die sehr kleine Korngröße in den Dünnschichten, die ein Ausbleiben ferroelektrischer Domänen verhindert, oder mechanischer Stress durch das darunterliegende Substrat. Wie bereits Arlt an polykristallinen BaTiO₃-Keramiken nachwies, sinkt bei Korngrößen unterhalb eines Mikrometers die relative Dielektrizitätszahl mit der Korngröße [Arl85]. Gleichzeitig wird vermutet, daß sich dabei die ferroelektrische Struktur innerhalb eines Kornes signifikant ändert. Ein Erklärungsansatz für die sinkende Dielektrizitätszahl mit abnehmender Korngröße wäre eine Kornrandschicht, die eine verminderte Dielektrizitätszahl aufweist [Sha89]. In der zitierten Arbeit geben die Autoren Randschicht-Dicken von 1 - 9 nm mit Dielektrizitätszahlen von ca. 90 an. Eine vergleichbare Korngrößenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl wird auch für BaTiO₃-Dünnschichten für sehr viel kleinere Korngrößen gefunden [Was97]. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Korngrößeneffekte, die ausschließlich in ferroelektrischen

Materialien gefunden werden, eine zusätzliche Erklärung für die drastisch verminderten Dielektrizitätszahlen von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten darstellen.

Feldabhängigkeit der Dielektrizitätszahl

Es ist bekannt, daß ferroelektrische Materialien auch außerhalb der ferroelektrischen Phase eine starke Feldabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahlen aufweisen [Rup61]. Obwohl (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten, wie bereits erwähnt, in keinem Temperaturbereich ferroelektrische Eigenschaften zeigen, findet man trotzdem eine ausgeprägte Feldabhängigkeit der Dielektrizitätszahl [Bas97]. Dieser Effekt, der auch bei Strontiumtitanat auftritt, ist folglich intrinsischer Natur [Was97] [Rup61].

Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl und des Verlustfaktors

Messungen der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl von BST-Dünnschichten zeigen eine nahezu konstante, schwache Dispersion über einen Frequenzbereich von 100 Hz bis 6 GHz [Chi95]. Schichten hoher Qualität weisen einen Abfall der Dielektrizitätszahl von nur 0,25 % pro Frequenzdekade auf [Kin96]. Der gemessene Verlustfaktor zeigt im untersuchten Frequenzbereich bis 1 Mhz keine signifikante Frequenzabhängigkeit [Str96]. Werte, die für den Verlustfaktor dieser Schichten gemessen werden, liegen unter 0,2 % [Str96] [Kin96]. Quasioptische Messungen an SrTiO₃-Dünnschichten bei 300 GHz zeigen keinen signifikanten Abfall der Dielektrizitätszahl [Was97]. Dieses Verhalten kann sehr wahrscheinlich auch auf BST-Dünnschichten übertragen werden, da Domänenwandrelaxationen im oberen GHz-Frequenzbereich aufgrund nicht nachweisbarer ferroelektrischer Eigenschaften nicht erwartet werden [Böt94].

Relaxations-, Leckstrom- und Degradationsphänomene

Keramische Dünnschichten zeigen im allgemeinen nach Anlegen eines Gleichspannungsfeldes Relaxationserscheinungen, die sich in einem meßbaren transienten Strom äußern. Dieser Relaxationsstrom folgt einem sogenannten Curie-von Schweidler- oder auch t^α -Gesetz [Sch95] [Yuu95] [Hor95] [Kaw95] [Fuk96]. Die Ursache ist noch weitgehend ungeklärt und wird ein Teil der Untersuchungen dieser Arbeit sein.

Nach Abklingen des Relaxationsstromes stellt sich in der Dünnschicht ein zeitlich konstanter Leckstrom ein [Was92]. Dieser Strom ist stark feld-, temperatur- und elektrodenmaterialabhängig. Arbeiten, die von Dietz an naßchemisch hergestellten SrTiO₃-Dünnschichten durchgeführt wurden zeigen, daß die Leckströme sowohl von den Kathodengrenzflächen als auch von der keramischen Schicht bestimmt werden [Die96] [Die95] [Ant94]. Eine zentrale Rolle bei den gefundenen Leckstromphänomenen spielt eine thermionische Emission von Elektronen aus dem Kathodenmaterial in das Leitungsband der Dünnschicht.

Einige der in [Die96] untersuchten Dünnschichten weisen allerdings abweichend von den beschriebenen Schottky-Kennlinien sogenannte „Varistor-Kennlinien“ auf, die sich nicht mit einem Schottky-Effekt erklären lassen. Bei kleinen Feldstärken zeigt sich, daß der Leckstrom durch den Widerstand der Dünnschicht begrenzt ist. Bei höheren Gleichspannungsfeldern erfolgt ein exponentieller Anstieg des Leckstromes, der im Bereich des „Varistor-Astes“ als „raumladungsbegrenzt“ betrachtet werden kann.

Untersuchungen an BST-Dünnschichten, die über Gasphasenprozesse abgeschieden wurden, zeigen sehr viel kleinere Leckströme als die in [Die96] untersuchten, naßchemisch hergestellten SrTiO₃-Dünnschichten [Die97]. Eine signifikante Probendickenabhängigkeit der Leckströme wird in der zitierten Arbeit nicht gefunden [Die97]. Ähnlich zu den bereits beschriebenen Phänomenen sind Leckstrommechanismen in BST-Dünnschichten höchst wahrscheinlich auch über das beschriebene thermionische Modell zu erklären.

Werden keramische Dünnschichten über einen längeren Zeitraum einer Gleichfeldbelastung ausgesetzt, so sinkt nach einiger Zeit, abhängig von Temperatur und angelegtem Feld, der Gleichstromwiderstand der Schicht, was zu einem Anstieg des Leckstromes führt [Kin96] [Was95] [Bas96] [Num95]. Dieser Effekt, der als Widerstandsdegradation bezeichnet wird, wurde bereits von Waser an SrTiO₃-Einkristallen beobachtet und über eine Umverteilung von Sauerstoffleerstellen im Material erklärt [Was90] [Bai90]. Aufgrund unterschiedlicher Aktivierungsenergien für Spannungs- und Temperaturabhängigkeiten ist es wahrscheinlich [Die96], daß bei Dünnschichten im Vergleich zu Einkristallen völlig andere Mechanismen für Degradationsphänomene verantwortlich sind. Degradationsphänomene in dielektrischen Dünnschichten sind deshalb Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Mikrostruktur

Keramische Dünnschichten weisen ein weites Spektrum an Mikrostrukturen auf [Was96]. In Abhängigkeit von der Abscheidungsmethode, den Prozeßparametern, dem Substrat sowie dessen Vorbehandlung lassen sich verschiedene Schichtmorphologien einstellen. Mikrostrukturen, die man für (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten in der Literatur findet, reichen von amorph [Kaw93] bis epitaktisch [Kna96]. Sehr häufig wird aber auch über polykristalline Schichten berichtet. Korngrößen variieren dabei im Bereich von 2 nm bis 200 nm. Diese lassen sich zwischen oder sogar in den Körnern nachweisen [Was96]. Schichten, die über Gasphasenprozesse abgeschieden werden, weisen sehr oft kolumnares Wachstum und eine kristallographische Orientierung auf [Pen94] [Bas97].

2.3 Untersuchungen im Zeitbereich

Die vorangegangenen Kapitel verdeutlichen, daß Zeitbereichsuntersuchungen grundlegend für die zukünftige Anwendungen dielektrischer und ferroelektrischer Dünnschichten in hochintegrierten Halbleiterspeichern sind.

Zeitbereichsmeßverfahren basieren, wie nachfolgend beschrieben, auf einer Untersuchung von transienten Polarisations- oder Depolarisationsströmen. Formale Zusammenhänge und grundlegende Definitionen werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

Da die untersuchten Proben im einfachsten Fall als Plattenkondensatoren betrachtet werden können, entfällt für die nachfolgenden Betrachtungen die vektorielle Darstellung der physikalischen Größen. Es werden nur reversible Polarisationsprozesse betrachtet. Für die dielektrische Verschiebungsdichte gilt daher:

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad (2-9)$$

Die Verschiebungsdichte setzt sich aus einem durch die Vakuumpkapazität bestimmten und einem materialbestimmten Anteil zusammen.

Der zeitliche Verlauf der reversiblen Polarisation $P(t)$ läßt sich prinzipiell in einen Anteil zerlegen, der instantan der elektrischen Anregung folgt, sowie einen Anteil, der relaxiert. Dieser relaxierende Anteil ist Ursache für das Auftreten dielektrischer Verluste. Werden alle instantanen Polarisationsprozesse in einem Term ϵ_∞ zusammengefaßt, so gilt:

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + P(t) \quad (2-10)$$

An dieser Stelle sei die dimensionslose dielektrische Antwortfunktion eingeführt, die die Reaktion des Materials auf einen Diracstoß $E_0 \delta(t)$ der elektrischen Feldstärke beschreibt. Es gilt also:

$$P(t) = \epsilon_0 E_0 f(t) \delta(t) \quad (2-11)$$

Neben den Forderungen nach Linearität und Zeitinvarianz ergeben sich aus physikalischen Betrachtungen einige zusätzliche Bedingungen für die dielektrische Antwortfunktion:

- Die Forderung nach Kausalität der Antwortfunktion ist dadurch begründet, daß die Antwort des Werkstoffes erst nach einer elektrischen Anregung erfolgen kann. Mathematisch bedeutet dies:

$$f(t) \equiv 0 \quad \text{für } t \leq t_0 \quad (2-12)$$

- Nach Abschalten des elektrischen Feldes soll nach ausreichend langer Zeit die Polarisierung verschwinden, d. h. es werden nur reversible Polarisationsprozesse betrachtet:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 0 \quad (2-13)$$

- Aus Energiebetrachtungen folgt, daß nur endlich viele Ladungen am Polarisationsprozeß beteiligt sein können:

$$\int_0^{\infty} f(t) dt \leq \infty \quad (2-14)$$

Denkt man sich jede beliebige elektrische Anregung $E(t)$ zusammengesetzt aus beliebig vielen Einzel-Diracstößen der elektrischen Feldstärke, so ergibt sich die Gesamtpolarisation über die Summation der resultierenden Einzelanteile:

$$P(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} E(\tau) f(t - \tau) d\tau \quad (2-15)$$

Unter Voraussetzung einer bekannten Antwortfunktion läßt sich somit unter Einhaltung der beschriebenen Vorbedingungen die Polarisierung im Material bei Anregung durch beliebige elektrische Felder berechnen. In der Praxis ist die dielektrische Antwortfunktion nicht bekannt und folglich das Integral in Gleichung 2-15 nicht geschlossen lösbar.

Eine Vereinfachung des Faltungsintegrals läßt sich aber für den Spezialfall einer Sprunganregung, wie nachfolgend beschrieben, angeben:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ E_0 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (2-16)$$

$$P(t) = \epsilon_0 E_0 \int_0^t f(\tau) d\tau \quad (2-17)$$

Die resultierende Polarisationsstromdichte $j_p(t)$ im Material unter Sprunganregung berechnet man mit Gl. 2-10 und Gleichung 2-17 aus der Differentiation der Verschiebungsdichte nach der Zeit:

$$j_p(t) = \frac{dD(t)}{dt} + \sigma_0(t)E_0 = \epsilon_0 E_0 (\epsilon_{\infty} \delta(t) + f(t)) + \sigma_0(t)E_0 \quad (2-18)$$

Man erkennt, daß die dielektrische Antwortfunktion $f(t)$ unmittelbar aus der Stromantwort des Materials nach einer Sprunganregung ermittelt werden kann.

Der Polarisationsstrom besteht, wie aus Gleichung 2-18 ersichtlich aus drei Anteilen:

- Der durch die Diracfunktion beschriebene Anteil enthält alle instantanen Prozesse im Material, die dem elektrischen Anregungsfeld unmittelbar folgen können. Bei realen Messungen ist der Diracstoß jedoch über einen endlichen Zeitbereich durch Signalanstiegszeiten von Spannungsquelle und Strommeßgerät verschmiert.
- Der zweite Term beschreibt die dielektrische Reaktion des Materials. Sie besteht definitionsgemäß aus der Antwortfunktion und beinhaltet alle Relaxationsprozesse, die nachfolgend als dielektrische Verluste gedeutet werden.
- Der letzte Anteil des Polarisationsstroms ist der Gleichstromleitfähigkeit des Materials zugeordnet. Die zeitliche Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit beschreibt die Widerstandsdegradation des untersuchten Materials, d. h. einen Anstieg der Leitfähigkeit unter konstanter Feldbelastung. Bei der späteren Betrachtung von transienten Vorgängen in den untersuchten Materialien wird dieser Anteil nicht berücksichtigt, da er im Normalfall einige Größenordnungen unterhalb des transienten Polarisationsstromes liegt bzw. durch Auswertung des Entlade- oder Depolarisationsstromes nicht mitgemessen wird. Den Depolarisationsstrom $j_D(t)$ erhält man folglich aus Gleichung 2-18 zu:

$$j_D(t) = \frac{dD(t)}{dt} = \epsilon_0 E_0 (\epsilon_\infty \delta(t) + f(t)) \quad (2-19)$$

Wie die vorangegangenen Ausführungen zeigen, ist die Spannungssprungmethode die sinnvollste Meßmethode zur Untersuchung transienter Polarisationsströme, da die dielektrische Antwortfunktion $f(t)$ unmittelbar der Entladestromantwort entnommen werden kann.

2.3.1 Beschreibung der Verlustmechanismen

Physikalische Prozesse, die für den Einsatz keramischer Dünnschichten in zukünftigen flüchtigen Halbleiterspeichern von großer Bedeutung sind, teilt man im wesentlichen in drei Kategorien ein:

- Relaxationen
- Gleichstromleitfähigkeit
- Widerstandsdegradation

Während die Gleichstromleitfähigkeit dielektrischer Dünnschichten, wie bereits ausführlich beschrieben, durch eine thermionische Emission von Elektronen aus dem Kathodenmaterial

weitgehend erklärt wurde (siehe Abschnitt 2.2.5), sind Relaxationsprozesse und Degradationsphänomene in keramischen Dünnschichten bisher noch unverstanden. Während Degradationserscheinungen die Lebensdauer und die Langzeitstabilität der Materialien stark beeinträchtigen, können Relaxationsphänomene darüber hinaus den Einsatz keramischer Dünnschichten in zukünftigen Halbleiterspeichern sogar gänzlich unmöglich machen. Die Untersuchung von Relaxationserscheinungen stellt daher einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Allgemeine Betrachtungen

Relaxationen sind Prozesse, bei denen im eingeschwungenen Zustand Anregung und Antwort proportional zueinander sind. Bei einer Änderung der Anregung mit der Zeit kann das Material nicht sofort folgen, es relaxiert. Als Folge der Relaxation treten im Material Dämpfung und Dispersion der relaxierenden Größe auf, wie in Abschnitt 2.3 bereits beschrieben. Die Relaxation der dielektrischen Polarisierung führt nach Gleichung 2-18 zu einem meßbaren transienten Strom, der auf die dielektrische Antwortfunktion des Materials und somit auf mögliche beteiligte Verlustmechanismen schließen läßt. Physikalisch lassen sich Relaxationsphänomene auf „Unordnung“ in den Materialien zurückführen (Defekte, Versetzungen). Prinzipiell lassen sich Relaxationen mit Hilfe zweier Modelle beschreiben, die sich gegenseitig aber nicht zwingend ausschließen: Das Parallel-Modell (Abbildung 2-6a)) und das hierarchische Modell (Abbildung 2-6b)) [Jan96]. Das Parallel-Modell beschreibt einen Vorgang, der auf eine Vielzahl von parallel stattfindenden Einzelrelaxationsprozessen unterschiedlicher Relaxationszeiten τ zurückzuführen ist. Die Einzelprozesse beeinflussen sich nicht gegenseitig. Der gesamte Relaxationsprozeß ergibt sich aus der Summe aller Einzelprozesse. Dieser Vorgang wird in Kapitel 5 unter der Theorie verteilter Relaxationszeiten näher beschrieben. Das hierarchische Modell beschreibt einen Vorgang, bei dem jeder Einzelrelaxationsvorgang bedingt ist durch seine unmittelbare Vergangenheit, wie z. B. im Falle des Ionen-Hoppings [Jan96]. In der Praxis werden sicherlich die Mechanismen beider Modelle an Relaxationsprozessen beteiligt sein.

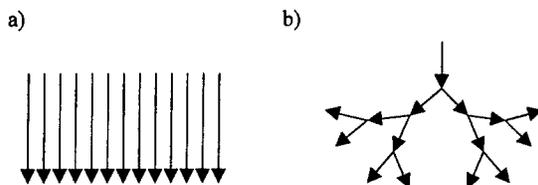


Abbildung 2-6 Modellbetrachtung für Relaxationsphänomene: a) Paralleles und b) Hierarchisches Modell [Jon96].

2.3.2 Debye-Relaxation

Mathematisch lassen sich Relaxationsvorgänge durch lineare Differentialgleichungen mit zeitvarianten oder -invarianten Koeffizienten beschreiben. Der einfachste denkbare dielektrische Relaxationsvorgang liegt vor, wenn die Änderung der Polarisierung proportional zur Abweichung vom Gleichgewichtszustand ist. Dieser Vorgang kann durch die nachfolgende Differentialgleichung beschrieben werden:

$$\tau \frac{dP}{dt} + P(t) = P_{\infty} \quad (2-20)$$

P_{∞} beschreibt dabei den stationären Endzustand der Polarisierung. Die allgemeine Lösung obiger Differentialgleichung ist eine Exponentialfunktion mit dem Anfangswert $P(0) = P_0$ und dem Endwert P_{∞} .

$$P(t) = P_{\infty} + (P_0 - P_{\infty}) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-11)$$

Nach Einsetzen von Gleichung 2-22 in Gleichung 2-18 ergibt sich die Polarisationsstromdichte nach einer Spannungssprunganregung zu

$$j_p(t) = \frac{1}{\tau} (P_{\infty} - P_0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-22)$$

Dieser Relaxationsprozeß ist in der Literatur auch unter der Bezeichnung der *Debye-Relaxation* bekannt [Deb52]. Eine physikalische Deutung dieses Relaxationsprozesses wird durch das bistabile oder auch Platzwechselmodell frei beweglicher Dipole gegeben [Ar189]. Die Relaxationszeit in diesem Modell ist abhängig von der thermischen Anregung der Teilchen über die Energiebarriere zwischen den Potentialmulden, die zum Platzwechsel überschritten werden muß; sie folgt einem Arrhenius-Gesetz:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W_0}{kT}} \quad (2-23)$$

In der Praxis zeigen nur wenige Stoffe tatsächliches Debye-Verhalten, da die Theorie die Ausrichtung der Einzeldipole im umgebenden Medium erfordert, was aufgrund von nicht vernachlässigbaren Wechselwirkungen der Gitterbausteine untereinander im Normalfall nicht gegeben ist.

Eine weitere physikalische Deutung der in Gleichung 2-20 eingeführten Differentialgleichung läßt sich auf die Arbeiten von Maxwell und Wagner zurückführen [Wag13]. Viele Materialien können bezüglich ihres elektrischen Verhaltens so betrachtet werden, als würden sie aus mehreren Phasen unterschiedlicher Leitfähigkeit bestehen. Deshalb sind auch, wie in

Abschnitt 2.2.4 ausführlich beschrieben, für eine Keramik mit Korngrenz- und Bulkbereichen zwei Phasen mit jeweils unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften kennzeichnend. Die in Gleichung 2-23 vorgestellte Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit läßt sich bei der Maxwell-Wagner-Relaxation auf die Temperaturabhängigkeit von Korngrenzenkapazität und Bulkleitfähigkeit zurückführen [Neu86].

2.3.3 Curie- von Schweidler-Verhalten der Relaxationsströme

Phänomenologische Betrachtung

Relaxationsprozesse, wie sie vielfach in der Literatur beschrieben werden, lassen sich im Normalfall nicht durch einfache Differentialform nach Gleichung 2-20 beschreiben. Wie auch im Falle der zu untersuchenden keramischen Dünnschichten, zeigen sehr viele Materialien, wie z. B. Polymere [Win74], Gläser [Say71], Tantaloxid [Mec79] und polykristallines Aluminiumoxid [Kli83] ein sogenanntes Curie- von Schweidler- oder auch $t^{-\alpha}$ -Verhalten [Sch07]. Dieses Verhalten, das in der Literatur auch unter dem Begriff „power law“ oder „universal law“ zu finden ist, beschreibt phänomenologisch den Verlauf des Polarisations- bzw. Depolarisationsstromes eines Materials nach einer Spannungssprunganregung. Im Jahre 1854 wurde dieses Phänomen erstmals von R. Kohlrausch [Koh54] experimentell beobachtet und im Jahre 1889 und 1907 von J. Curie und E. v. Schweidler [Sch07] durch direkte Messung von Polarisationsströmen in Kondensatoranordnungen nachgewiesen. Bei doppelt-logarithmischer Auftragung der transienten Ströme über der Zeit können die Stromverläufe durch eine Gerade approximiert werden. Mathematisch bedeutet dies, daß der gemessene transiente Strom einem Zeitverhalten mit einer Potenzfunktion folgender Form folgt:

$$j(t) = \beta t^{-\alpha} \quad (2-24)$$

In der Literatur findet man eine Vielzahl von Ansätzen, über die versucht wird, das Curie-von Schweidler-Verhalten zu beschreiben. Sehr viele davon stützen sich dabei auf die Theorie verteilter Relaxationszeiten (DRT, *d*istributed *r*elaxation *t*imes), die erstmalig von E. v. Schweidler erwähnt wird [Sch07]. Fröhlich führt dabei die breite Verteilung von Relaxationszeiten auf eine Verteilung von Anregungsenergien zurück, die über einen exponentiellen Zusammenhang (Gleichung 2-23) mit den Relaxationszeiten τ verknüpft sind [Frö49]. Ein weiteres mathematisches Erklärungsmodell auf der Basis eines einzigen Debye-Prozesses wurde von C. Guo und W. Guo vorgestellt [Guo81]. Diesem Modell liegt eine zeitabhängige Relaxationszeit $\tau(t)$ zugrunde. Mathematisch ist dieser Ansatz dem Modell verteilter Relaxationszeiten aber sehr nahe, da man bei der Lösung der linearen Differentialgleichung Gleichung 2-20 mit einem zeitvarianten Koeffizienten $\tau(t)$ auf eine unendliche Summe unterschiedlicher Exponentialfunktionen stößt.

Erklärungsansätze für das Curie- von Schweidler-Verhalten auf der Basis von Zeit- oder Raumfraktalen [Nik87], sowie stochastischen Prozessen [Wer91] lassen sich ebenfalls der Literatur entnehmen. Da diese Ansätze nur wenig zum physikalischen Verständnis der Curie- von Schweidler-Ströme beitragen, werden sie an dieser Stelle nicht weiter betrachtet.

Im Frequenzbereich findet man eine Vielzahl von Darstellungen, die zumindest abschnittsweise ein „power law“ Verhalten der komplexen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ beschreiben. Cole-Cole [Col41], Cole-Davidson [Dav51], Havriliak und Negami [Hav66], Kohlrausch, Williams und Watts [Wil70] sind nur einige Beispiele. Die verschiedenen Darstellungsformen unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Anzahl der geometrischen Parameter, die zur Approximation der realen Frequenzantwort des Materials notwendig sind. Dies bedeutet, daß jede der erwähnten Darstellungsformen jeweils zu unterschiedlichen Verteilungsfunktionen und Streckungsparametern führt, denen in erster Linie keine weitere physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann. Einige physikalische Prozesse zeigen allerdings Frequenzabhängigkeiten, die durch oben genannte Spektralfunktionen beschrieben werden können. Wie bereits in Abschnitt 2-3-2 erwähnt, können z. B. Platzwechselforgänge im einfachsten Fall durch einen Debye-Prozeß beschrieben werden.

Physikalische Betrachtungen

In der Literatur findet man eine Vielzahl von Mechanismen, die das Curie- von Schweidler-Verhalten von transienten Strömen physikalisch beschreiben. Die wichtigsten Phänomene sind nachfolgend aufgelistet:

- Elektroden/Grenzschicht-Polarisation
- Dipol-Orientierung
- Ladungsinjektion
- Tunneln
- Hopping von Ladungsträgern

Jeder dieser Mechanismen weist ganz spezielle Temperatur-, Feld-, Schichtdicken- und Elektrodenmaterialabhängigkeiten auf, die bei der Aufklärung des zugrundeliegenden physikalischen Prozesses sehr hilfreich sind. Im allgemeinen Fall muß natürlich nicht nur ein einziger Prozeß an dem gemessenen transienten Stromverlauf beteiligt sein. Es können aber sicherlich zeitliche Bereiche gefunden werden, innerhalb derer einer der Prozesse dominant ist. Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften obiger Prozesse mit Hinweisen auf relevante Literaturstellen gibt Tabelle 2-1. Über die Betrachtung der aufgelisteten qualitativen Zusammenhänge und Abhängigkeiten können später bei der Interpretation der Meßergebnisse

zumindest einige dieser Mechanismen ausgeschlossen werden. Hinsichtlich einer genaueren Diskussion der einzelnen physikalischen Prozesse sei auf das Kapitel 5 verwiesen.

Das Curie- von Schweidler-Verhalten in keramischen Dünnschichten

Die nachfolgende Literaturübersicht gibt einen kurzen Überblick über den Stand derzeitiger Untersuchungen von Relaxationsphänomenen in keramischen Dünnschichten. Die Übersicht konzentriert sich primär auf Materialien, die für spätere Speicherapplikationen interessant sind. Zum Vergleich werden aber auch einige Arbeiten über Relaxationserscheinungen in Strontiumtitanat-Dünnschichten angeführt.

Viele der Arbeiten, die sich mit Relaxationsphänomenen in SrTiO₃-Dünnschichten beschäftigen, gehen über eine phänomenologische Betrachtung nicht hinaus, wie in Kapitel 2.3.3 ausführlich beschrieben. Erwähnt seien die Arbeiten von Fukuda et al. [Fuk94] [Fuk95], die sich bei der Beschreibung der dielektrischen Relaxation auf eine Verteilung von Debye-Relaxationszeiten beschränken. Die Ursache für die gemessenen Phänomene wird nicht geklärt. Die Autoren berichten über eine schwache Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme in einem Temperaturbereich von 40-100°C. Arbeiten, die an amorphen SrTiO₃-Dünnschichten durchgeführt wurden, zeigen anhand von Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ (Gleichung 2-30) im Temperaturbereich bis 100°C eine ähnlich schwache Aktivierung. Höhere Aktivierungsenergien bis 1,08 eV finden die Autoren allerdings für Temperaturen bis 500°C [Mor95]. Die Autoren führen die gemessenen Phänomene auf die thermisch aktivierte Bewegung von Dipolen aus einer zweifach ionisierten Sauerstoffleerstelle und zwei einfach reduzierten Titan-Ionen zurück. Hopping von Elektronen ist dafür im unteren Temperaturbereich der maßgebliche Prozeß. Die aus Impedanzmessungen berechnete Dipoldichte wird in der zitierten Arbeit zu $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt [Mor95].

Physikalische Prozesse	Feldeinfluß zu diskreten Zeitpunkten	Einfluß der Dicke bei konst. Feldanregung	Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial	Temperaturabhängigkeit	Exponent n der Zeitabhängigkeit	Verhältnis zwischen Lade- und Entladestrom
Elektroden/Interface Polarisation [Mac71] [Tib72]	proportional zum angelegten Feld	d^2	starke Kontaktmaterialabhängigkeit	thermisch aktiviert	$N = 0,5$ zu kurzen Zeiten; später $n > 1$	beitragsmäßig gleich
Dipolorientierung [Dan67]	proportional zum angelegten Feld	unabhängig	unabhängig	thermisch aktiviert	$0 \leq n \leq 2$	beitragsmäßig gleich
Ladungsinjektion, Trapping [Win71]	abhängig vom Injektionsmechanismus	unabhängig	abhängig vom Injektionsprozeß, oft exponentiell	abhängig vom Injektionsprozeß	$0 \leq n \leq 1$	beitragsmäßig unterschiedlich
Tunneln [Kli89] [Win73] [Klie83]	proportional zum angelegten Feld	$1/d$	starke Kontaktmaterialabhängigkeit	unabhängig	$0 \leq n \leq 2$	beitragsmäßig gleich
Hopping [Pol61] [Pik72] [Sch75]	proportional zum angelegten Feld	unabhängig	unabhängig	thermisch aktiviert	$0 \leq n \leq 1$	beitragsmäßig gleich

Tabelle 2-1 Übersicht über unterschiedliche physikalische Prozesse, die ein Curie- von Schweidler-Verhalten hervorrufen können.

Ab Mitte der neunziger Jahre stieg das Interesse am Mischkristallsystem $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, welches bis heute als aussichtsreichstes Material für den Einsatz in DRAMs gilt. Einige Arbeiten, die sich mit diesem Bereich beschäftigt haben, beschränken sich ebenfalls auf die phänomenologische Betrachtung der Curie- von Schweidler-Ströme und den Einfluß der Relaxation auf den späteren DRAM-Betrieb. Arbeiten von A. Yuuki [Yuu95] und A. Kingon [Kin96] seien hier erwähnt.

Horikawa et al. untersuchen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 120°C und stellen ebenfalls eine schwache Aktivierung fest [Hor95]. Die Autoren führen eine Verteilung von Hopping-Wahrscheinlichkeiten als Ursache für die beobachteten Phänomene an.

Über eine vernachlässigbare Polaritäts- und Schichtdickenabhängigkeit der Curie- von Schweidler-Ströme berichtet Kawahara im Jahre 1995 [Kaw95].

Fukuda et al. schreiben Elektronen, die auf Sauerstoffleerstellen in der Verarmungszone der Elektroden-Grenzflächenschicht zurückzuführen sind, den Grund für das Auftreten von Relaxationsströmen in (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten zu [Fuk96]. Dieses schlußfolgern die Autoren aus Messungen vor und nach einem Post-Annealing in Sauerstoffatmosphäre von 1 atm. bei 500°C.

Im Bereich ferroelektrischer Dünnschichten findet man in der Literatur einige Arbeiten, die sich mit transienten Strömen in dem Material Bleizirkonat-Titanat (PZT) befassen.

Chen et al. berichten über ein Curie- von Schweidler-Verhalten des Polarisationsstroms in PZT in einem Zeitbereich von 0,1 s - 100 s bei Raumtemperatur. Aus der gefundenen linearen Frequenzabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit schließen die Autoren für die beobachteten transienten Ströme auf einen Hopping-Mechanismus [Che93].

Arbeiten von Sudhama et al. zeigen ebenfalls ein $t^{-\alpha}$ -Verhalten des Polarisationsstroms für die untersuchten PZT-Dünnschichten. Die Autoren geben eine Raumladungsrelaxation oder einen Trapping-Mechanismus als Ursache für die beobachteten Phänomene an [Sud94].

Als Ursache für die Curie- von Schweidler-Relaxation in PZT-Dünnschichten im Zeitbereich von 100 s bis 1000 s ziehen Chen et al. ebenfalls Trapping in Betracht [Che96].

Mihara et al. berichten über Relaxationsströme in PZT, die einen Zeitexponenten kleiner als 0,5 aufweisen [Mih95]. Eine Polarisationsabhängigkeit der Ströme wurde nicht gefunden.

Messungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 240°C ergaben eine Aktivierungsenergie der Relaxationsströme in der Größenordnung von 0,5 eV. Die gemessenen Relaxationsströme zeigen sowohl eine signifikante Schichtdickenabhängigkeit als auch eine Abhängigkeit vom Bleigehalt der Proben. Als Ursache der Relaxationsströme geben die Autoren einen Trapping-Mechanismus mit Bleileerstellen als Akzeptoren an.

Im Gegensatz zu obigen Ausführungen werden von Tagatsev et al. in den untersuchten PZT-Dünnschichten eine signifikante Abhängigkeit der transienten Ströme von der ferroelektrischen Polarisierung gefunden [Tag95]. Anders als Mihara wählte Tagatsev die Meßfelder in Relation zu vorangegangenen Polungsfeldern und Koerzitivfeldstärken sehr

klein. Ströme, die bei Meßfeldern entgegen der ferroelektrischen Vorpolarisation gemessen werden, sind stets größer als die resultierenden transienten Ströme bei Meßfeldern in Polarisationsrichtung. Tagantsev führt diese beobachteten Effekte entweder auf Domänenwandeneinflüsse oder eine Modifikation der dielektrischen Relaxation durch das ferroelektrische Subsystem zurück.

2.4 Untersuchungen im Frequenzbereich

Bei der Untersuchung transients Vorgänge in den betrachteten Materialien stößt man bei der Anwendung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Spannungssprungmethode an meßtechnische Grenzen. Während die Messung transients Ströme zu sehr langen Zeiten durch die minimale Stromauflösung der verwendeten Stromverstärker limitiert ist, ist die Aufnahme transients Ströme zu sehr kurzen Zeiten stark eingeschränkt durch die Anstiegszeiten der verwendeten Meßgeräte. In beiden Grenzbereichen ist die Gefahr von Meßfehlern sehr hoch. Aus diesem Grund werden, speziell zur Untersuchung des Probenverhaltens im unteren Kurzzeitbereich, Frequenzbereichsmeßverfahren herangezogen.

Bei linearen zeitinvarianten (LTI-)Systemen sind Zeitbereich und Frequenzbereich über die Fourier-Transformation miteinander verknüpft. Aus Gleichung 2-15 läßt sich mit Hilfe der Fourier-Transformierten der dielektrischen Antwortfunktion $f(t)$ die komplexe dielektrische Suszeptibilität \underline{X} berechnen:

$$\underline{X}(\omega) = X'(\omega) - jX''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau \quad (2-25)$$

Eine Zerlegung der komplexen Suszeptibilität in Real- und Imaginärteil erfolgt unter zu Hilfenahme des Eulerschen Satzes:

$$X'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \quad (2-26)$$

$$X''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau \quad (2-27)$$

Über die dielektrische Suszeptibilität ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Fourier-Transformierten der elektrischen Polarisaton und der Fourier-Transformierten des elektrischen Feldes zu

$$\underline{P}(\omega) = \epsilon_0 \underline{X}(\omega) \underline{E}(\omega) \quad (2-28)$$

Der Zusammenhang zwischen der komplexen Dielektrizitätszahl und der komplexen Suszeptibilität ist gegeben über

$$\underline{\epsilon}_r(\omega) = \underline{X}(\omega) + 1 \quad (2-29)$$

Häufig findet man in der Literatur, speziell aus dem Halbleiterbereich, auch den Begriff der Wechselstromleitfähigkeit $\underline{\sigma}(\omega)$. Der Zusammenhang mit der komplexen Dielektrizitätszahl ist bestimmt über

$$\epsilon_0 \underline{\epsilon}(\omega) = \frac{\underline{\sigma}(\omega) - \sigma(0)}{j\omega} \quad (2-30)$$

Aufgrund der vorherigen Überlegungen läßt sich das transiente Probenverhalten zu sehr kurzen Zeiten unter Annahme eines LTI-Systems somit aus der inversen Fourier-Transformation von Hochfrequenzmeßdaten ermitteln. Unter Ausnutzung von Zeit- und Frequenzbereichsmeßverfahren ist somit eine Impedanzanalyse über einen weiten Zeit- bzw. Frequenzbereich möglich.

Intrinsische Verlustmechanismen

In idealen Kristallsystemen treten Verluste nur durch Wechselwirkungen von elektromagnetischen Wellen mit dem Phononensystem des Kristallgitters auf [Gar91]. Diese Verluste stellen zugleich die untere Grenze der zu erwartenden Verluste dar. Die Ursache für diese Verluste ist eine Adsorption der elektrischen Feldenergie durch das Kristallgitter. Im betrachteten Frequenzbereich ist sowohl die Energie als auch der Impuls der anregenden elektromagnetischen Wellen weit kleiner als die der Phononen. Eine Absorption der Feldenergie ist unter Einhaltung von Energie- und Impulserhaltung nur über sogenannte 3-Quanten-, 4-Quanten und Quasi-Debye-Prozesse möglich [Tag84]. Die Impulserhaltung kann im idealen Kristall nur durch Generation von Phononen mit entgegengesetzten Impulsen erfüllt werden. Die erwähnten Prozesse weisen ausgeprägte Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten auf [Tag].

Zusätzliche Absorptionen treten durch Gitterfehler auf. Verluste durch Fehler im Kristallgitter werden im Gegensatz zu den intrinsischen Verlusten, die durch Wechselwirkung mit dem Phononensystem entstehen, als extrinsische Verluste bezeichnet. Sind in einem Kristallgitter Defekte vorhanden, so können diese den Impuls eines Phonons aufnehmen. Im Gegensatz zu den vorherigen Betrachtungen können somit auch 1-Phononen-Prozesse, die bei einem perfekten Kristall aufgrund der Impulserhaltung bisher nicht zugelassen waren, Verluste verursachen. Aus der Störungsrechnung ergeben sich unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten für die verschiedenen Defektarten. Sie weisen keinerlei Temperaturabhängigkeit auf. Es gilt:

$$\text{0-dimensionale Defekte: } \epsilon'' \propto n_d a^3 \left(\frac{\omega}{\Omega_D} \right)^3 \quad (2-31)$$

$$\text{1-dimensionale Defekte: } \epsilon'' \propto p_d a^2 \left(\frac{\omega}{\Omega_D} \right)^3 \quad (2-32)$$

$$\text{2-dimensionale Defekte: } \epsilon'' \propto q_d a \frac{\omega}{\Omega_D} \quad (2-33)$$

$$\text{Geladene Punktdefekte: } \epsilon'' \propto n_d q^2 \omega \quad (2-34)$$

wobei n_d die Volumendichte, p_d die Flächendichte, q_d die lineare Dichte und Ω_D die Debye-Frequenz beschreibt.

Bei den zu untersuchenden Materialien kann davon ausgegangen werden, daß extrinsische Verluste aufgrund von Korngrenzen und anderen Defekten intrinsische Verluste überdecken.

Typische Werte intrinsischer Verluste, die z. B. für SrTiO₃-Einkristalle bei Raumtemperatur im Mikrowellenfrequenzbereich beobachtet wurden, liegen im Bereich von $\tan \sigma \approx 6 \cdot 10^{-4}$ bei einer Anregungsfrequenz von 9 Ghz [Tag84]. Sie liegen damit weit unterhalb der Verlustwerte, die für keramische Dünnschichten bei sehr viel kleineren Frequenzen gemessen werden [Bas97].

Verluste durch Relaxation

Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, führen Relaxationen zu dielektrischen Verlusten im Material. Betrachtet man wiederum zuerst den einfachsten Fall der Debye-Relaxation, so berechnet man aus Gleichung 2-25 und 2-29 für den Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl:

$$\epsilon'_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2-35)$$

$$\epsilon''_r(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2-36)$$

und erhält somit den Verlustfaktor $\tan \delta$ zu

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty + (\omega\tau)^2} \quad (2-37)$$

Man erkennt, daß der Verlustfaktor stark frequenzabhängig ist. In der Nähe der Relaxationsfrequenz weist der Verlustfaktor ein Maximum auf. Viele der in Abschnitt 2-5 beschriebenen Relaxationsprozesse und physikalischen Mechanismen unterliegen starken, teilweise charakteristischen Frequenzabhängigkeiten und Verlustmaxima der Wechselstromverluste auf. Diese Abhängigkeiten können, ähnlich wie die in Tabelle 2-1 aufgeführten Eigenschaften, zur Aufklärung der zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen beitragen.

Betrachtet man die beschriebene Curie- von Schweidler-Relaxation im Frequenzbereich, so erhält man aus Gleichung 2-24 und 2-25 die komplexe Suszeptibilität zu:

$$\underline{X}(\omega) = X'(\omega) - jX''(\omega) = \frac{\beta}{\epsilon_0 E} \int_{-\infty}^{\infty} \tau^{-\alpha} e^{-j\omega\tau} d\tau + X_{\infty} \quad (2-38)$$

$$\underline{X}(\omega) = \frac{\beta\Gamma(1-\alpha)}{\epsilon_0 E} \omega^{\alpha-1} \left\{ \sin\left(\frac{\alpha\tau}{2}\right) - j\cos\left(\frac{\alpha\tau}{2}\right) \right\} + X_{\infty} \quad (2-39)$$

Γ beschreibt dabei die Gammafunktion. Der Verlustfaktor ergibt sich also folglich zu

$$\tan \delta \approx \cot\left(\frac{\alpha\tau}{2}\right) \quad (2-40)$$

und ist frequenzunabhängig. Nach der Interpretation nach Kramers-Kronig bedeutet dies, daß der Verlustfaktor konstant bleibt, solange der Realteil der komplexen Suszeptibilität eine konstante Dispersion aufweist.

Für die Frequenzabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit nach Gleichung 2-30 erhält man für den Fall einer Curie- von Schweidler-Relaxation:

$$\sigma(\omega) = c\omega^{\alpha} \quad \text{mit } c = \text{konstant} \quad (2-41)$$

Dies bedeutet, daß sowohl der Darstellung der Polarisationsströme im Zeitbereich als auch der Frequenzabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit für den Fall einer Curie- von Schweidler-Relaxation ein Potenzgesetz zugrunde liegt.

3 Probenherstellung

Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung keramischer Dünnschichten lassen sich prinzipiell in zwei Kategorien unterteilen. Man unterscheidet physikalische und chemische Abscheidungsverfahren. Zu den physikalischen Verfahren gehört das Verdampfungsverfahren [Pop95] [Lij92], die Laserablation [Yos92] [Wie94] [Gro94] sowie die Kathodenzerstäubung [Sak90] [Abe92]. Bei chemischen Herstellungsmethoden werden Verfahren auf der Basis naßchemischer Prozesse sowie die Schichtabscheidung aus der Gasphase unterschieden.

Da die keramischen Dünnschichten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, überwiegend über chemische Verfahren hergestellt wurden, werden die physikalischen Abscheidemethoden an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt. Die chemischen Verfahren werden nachfolgend kurz erläutert.

3.1 Naßchemische Herstellungsverfahren

Naßchemische Abscheidemethoden, auch CSD-Verfahren (chemical solution deposition) genannt, bieten den Vorteil, daß neben einkomponentigen Oxiden, wie z. B. SiO_2 und Ta_2O_5 auch komplexere Oxide auf relativ einfache Weise hergestellt werden können [Sch97] [Say91]. Die hierzu verwendeten Lösungen enthalten Verbindungen wie z. B. Nitrate oder Salze von Carbonsäuren sowie Metallalkoholate oder β -Diketonate gelöst in wäßrigen oder organischen Lösungsmitteln. Diese werden durch Aufschleudern oder Sprühen auf die Substrate aufgebracht [Say91]. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgt über einen Ausheizschritt bei relativ niedrigen Temperaturen (100°C - 250°C). Die Zersetzung der Rohstoffe, z. B. der Salze, wird durch eine nachfolgende thermische Behandlung bei Temperaturen im Bereich 450°C - 750°C eingeleitet. Durch mehrfaches Wiederholen der beschriebenen Schritte lassen sich auf diese Art auch dickere Schichten herstellen. Je nach Konzentration des Sols beträgt die Schichtdicke pro Beschichtungsschritt etwa 50 nm. Abschließend wird die Schicht zur Kristallisation für eine längere Zeit einer Temperatur von 450°C - 800°C ausgesetzt.

Sol-Gel-Verfahren

Prekursoren für den Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung oxidischer Titanat-Dünnschichten bilden die Metallalkoholate mit der allgemeinen Formel $M(OR)_n$ wobei R einen Alkylrest bezeichnet. Metallalkoholate der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle sowie der Lanthanide zeichnen sich durch mehr oder weniger stark ionischen Bindungscharakter aus. Sie reagieren in der Regel mit Wasser. Die Umsetzung der Alkoholate mit Wasser erfolgt in einem Hydrolyseschritt gefolgt von einem anschließenden Kondensationsschritt. Während des Hydrolyseschrittes wird eine Alkoholatgruppe durch eine Hydroxidgruppe unter Verbrauch von Wasser und Freisetzung von Alkohol substituiert. Anschließend erfolgt im Kondensationsschritt die Umsetzung zweier hydrolysierter Alkoholate bzw. eines Alkoholates, welches noch nicht hydrolysiert ist, mit einem hydrolysierten Alkoholat. Die nachfolgende Summenformel beschreibt die Bildung von Metalloxiden durch Umsetzung von Alkoholaten mit Wasser:



Die bereits beschriebenen Schritte der Hydrolyse- bzw. der Kondensation der Alkoholate führen zur Bildung von Clustern, die je nach zugeführter Wassermenge und Prozeßbedingungen Oligomere (bestehend aus 10 bis 100 Monomeren) bzw. Polymere (bestehend aus 100 bis 1000 Monomeren) darstellen. Der weitaus größere Teil der Systeme, wie z. B. auch die Alkoholate des Titans, bilden bei Umsetzung mit Wasser kolloidale Feststoffpartikel aus (Partikelsol). Durch Entzug des Lösungsmittels wird das Sol in ein Gel überführt innerhalb dessen ein durch eine flüssige Phase durchsetztes, dreidimensionales Feststoffgerüst vorliegt. Das so erzeugte Gel wird durch eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 450°C und 800°C in eine kristalline Dünnschicht überführt.

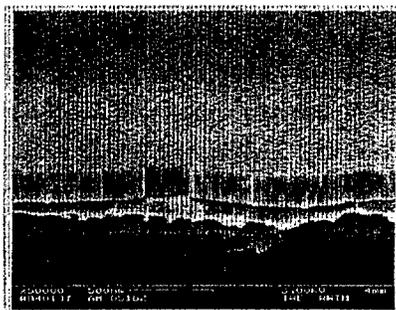


Abbildung 3-1 SEM-Aufnahme einer mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten $(Ba,Sr)TiO_3$ -Dünnschicht ($d = 177 \text{ nm}$) auf 100 nm Pt .

Da Metallalkoholate von Alkali-, Erdalkali- und Übergangselementen in der Regel sehr empfindlich gegenüber Wasser sind, werden Alkoholate in dem sogenannten „Modifizierten Sol-Gel-Prozeß“ durch Liganden substituiert, die weniger hydrolyseempfindlich sind [Kle92]. Als wichtige Substituenten sind β -Diketonatgruppen, wie z. B. das Acetylacetonat zu nennen. Bei der Abscheidung mehrkomponentiger Oxide kommt sehr häufig Essigsäure zur Stabilisierung der Alkoholate zum Einsatz.

Metallo-organische Zersetzung

Zur Herstellung von Perowskit-Dünnschichten findet man in der Literatur sehr häufig die metallo-organische Zersetzung, auch kurz MOD (metallo-organic-decomposition) genannt [Say91] [Fuj92] [Kam91] [Bra93] [Hof94]. Dieses Verfahren beruht auf der thermischen Zersetzung metallo-organischer Verbindungen, bei denen organische Gruppen nicht direkt an das Metallatom, sondern über eine M-O-Bindung gebunden sind. Langkettige Carbonsäuren wie z. B. Hexanoate sind typische Beispiele für beschriebene metallo-organische Verbindungen. Die Salze von langkettigen Carbonsäuren werden als Edukt für das zweiwertige Ion mit dem Alkoholat oder β -Diketonat des drei- bis fünfwertigen Ions in einem organischen Lösungsmittel gemischt. Da die langkettigen Carbonsäuren feuchtigkeitsunempfindlich sind, erfolgt die Bildung des Oxides durch thermische Zersetzung der Ausgangsstoffe. Die Lösung wird auf das Substrat nach bereits beschriebenem Verfahren abgeschieden.

3.2 Schichtabscheidung aus der Gasphase

Abscheideverfahren auf der Basis naßchemischer Prozesse haben den Nachteil, daß sie für Beschichtungen von 3-dimensionalen Strukturen, wie auch in Zukunft zur Herstellung von Zellenkondensatoren in DRAMs gefordert, weniger geeignet sind. Aus diesem Grund wird seit einigen Jahren, speziell zur Herstellung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten, die Schichtabscheidung aus der Gasphase eingesetzt. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, Schichtabscheidungen im Maßstab einer Großproduktion zu gewährleisten, was einer Massenproduktion von DRAMs sehr entgegenkommt. Durch den zusätzlichen Einsatz eines Plasmas, bei dem sogenannten ECR-CVD-Verfahren (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition), ist es bereits gelungen, Schichten hoher Qualität schon bei Abscheidetemperaturen in der Größenordnung von 500°C herzustellen.

Der größte Teil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten wurde mittels dem sogenannten MOCVD-Verfahren (metalorganic chemical vapor deposition) abgeschieden. Verwendet wurden spezielle Reaktoren, die eigens für die Herstellung derartiger Filme u. a. für DRAM-Anwendungen entwickelt wurden. Abbildung 3-2 zeigt exemplarisch die wesentlichen Komponenten einer typischen MOCVD-Anlage.

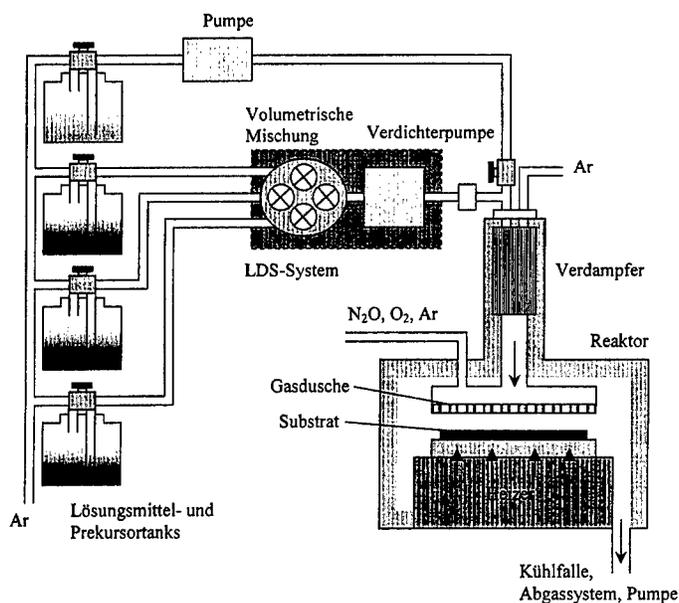


Abbildung 3-2 Prinzipieller Aufbau einer MOCVD-Anlage mit wesentlichen Komponenten.

Das Grundprinzip der MOCVD-Methode besteht wie beim „klassischen“ CVD-Verfahren darin, ausgewählte Gase über aufgeheizte Substrate zu leiten, auf denen die gewünschte Schicht abgeschieden werden soll. Werden metallorganische Ausgangsstoffe zur Schichtabscheidung verwendet, wird von metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) gesprochen. Als Ausgangsstoff liegt ein Metall-Alkoholat meist in flüssiger, selten in fester Phase vor. Das metallorganische Molekül besteht in der Regel aus einem zentralen Metallatom und mehreren organischen Liganden. Die Bindung zwischen Metallatom und Ligand ist wesentlich schwächer ausgeprägt als die Bindungen innerhalb des Ligands. Durch thermische Aktivierung auf der Substratoberfläche bricht die Metall-Liganden-Bindung auf, die organischen Molekülreste desorbieren. Das Metallatom trägt zum Schichtwachstum bei, indem es zusammen mit Sauerstoff und weiteren Metallatomen zu dem gewünschten Metalloxid reagiert.

Abbildung 3-3 zeigt schematisch die wesentlichen Teilschritte der chemischen Abscheidung aus der Gasphase am Beispiel metallorganischer Ausgangsstoffe.

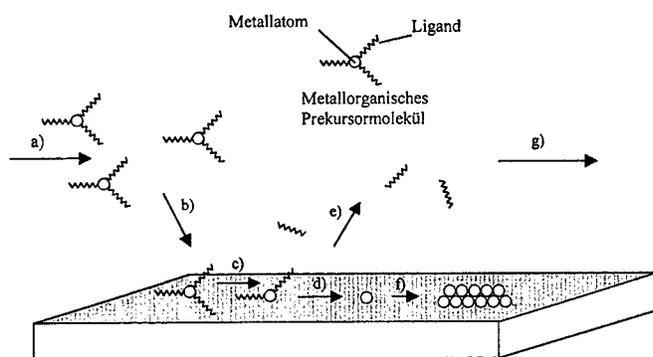


Abbildung 3-3 Reaktionskinetik der chemischen Gasphasenabscheidung am Beispiel metallorganischer Ausgangsstoffe: a) Transport der Reaktionsedukte in den Reaktionsraum b) Diffusion zum Substrat und Adsorption c) Diffusion an der Substratoberfläche d) Oberflächenreaktion e) Desorption der nicht am Schichtwachstum beteiligten Reaktionsprodukte f) Anlagerung und Schichtwachstum g) Abtransport der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum.

Beim MOCVD-Verfahren werden als Precursoren metallorganische Komplexe mit relativ hohen Dampfdrücken verwendet. Im vorliegenden Fall handelt es sich um $\text{Ba}(\text{thd})_2$ und $\text{Sr}(\text{thd})_2$ als Lieferanten für die Erdalkalimetalle sowie $\text{Ti}(\text{Iso-Propoxy})_2(\text{thd})_2$ als Titanquelle. „Thd“ ist jeweils die Abkürzung für „2,2,6,6-tetramethyl-heptan-3,5-diketon“ und gehört zur Gruppe der Diketonate. Die Struktur eines $\text{M}(\text{thd})_2$ -Moleküls ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{TiO}$) ist schematisch in Abbildung 3-4 dargestellt.

Die Precursoren liegen bei Raumtemperatur als Feststoff vor und müssen erst in die Gasphase übergeführt werden. Um eine höhere Stabilität beim Verdampfungsprozess zu gewährleisten werden die Precursoren in einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. THF (Tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) gelöst und in speziellen Tanks unter N_2 - bzw. Ar -Überdruck gelagert. Ein weiterer wesentlicher Vorteil bei der Verwendung flüssiger Quellen als Reagenzien ist die erhöhte Reproduzierbarkeit der hergestellten Dünnschichten. Darüber hinaus hat man auf diese Art und Weise die Möglichkeit, „relativ“ einfach die Zusammensetzung des Gases zu verändern und somit direkten Einfluß auf die Schichtzusammensetzung (Stöchiometrie) zu nehmen.

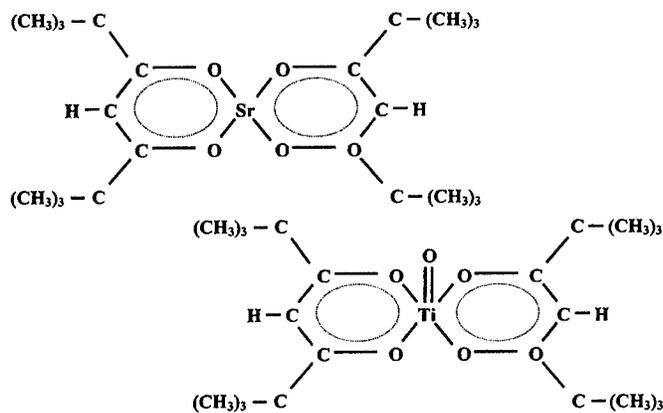


Abbildung 3-4 Schematische Molekül-Struktur von $Sr(thd)_2$ und $TiO(thd)_2$

Die Konzentration der Prekursoren im Lösungsmittel beträgt in der Regel etwa 0,1 mol/l. Über ein LDS-Modul (liquid delivery system) können bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MOCVD-Anlagen bis zu vier Flüssigkeiten gemischt werden. Das Gemisch wird in einem speziellen Verdampfer gepumpt und über Argon als Trägergas nach Beimischung von Sauerstoff oder Lachgas als Reaktivgas in den eigentlichen Reaktor eingeleitet. Da die metallorganischen Prekursoren für die Erdalkalimetalle wie z. B. $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$ im Falle des Bariums in der Regel relativ hohe Verdampfungstemperaturen (200-250°C) benötigen und diese Prekursoren in der Gasphase nicht sonderlich stabil sind, wird in dem Verdampfer lediglich der Teil des Prekursorngemisches verdampft, der zur augenblicklichen Beschichtung benötigt wird. Die komplette Wandfläche des Reaktors ist temperiert, um eine Kondensation bzw. einen Zerfall der Prekursoren außerhalb des zu beschichtenden Substrates zu vermeiden. Eine gleichmäßige Beschichtung des Substrates wird über einen duschkopfförmigen Auslaß, der über dem heizbaren Substrathalter angeordnet ist, gewährleistet. Auf dem geheizten Substrat findet die Zersetzung der Prekursoren unter Reaktion mit Sauerstoff oder Lachgas statt. Unterstützt durch Oberflächendiffusion entsteht auf diese Weise die keramische Dünnschicht. Das überschüssige Gasgemisch wird nach Durchlaufen einer Kühlfalle abgepumpt.

In Abbildung 3-5 sind die nahezu identischen Abscheideraten (≈ 10 nm/min) von MOCVD- $(Ba,Sr)TiO_3$ bei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen veranschaulicht.

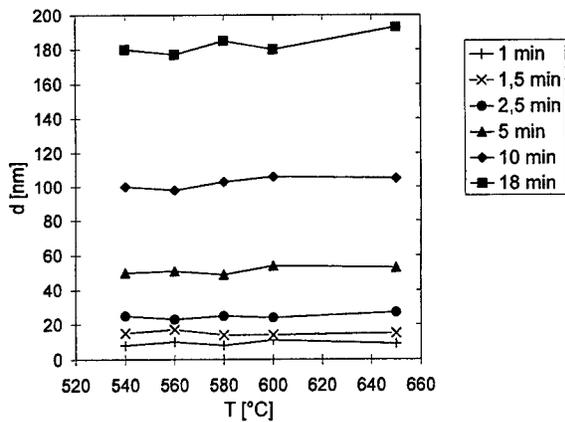


Abbildung 3-5 Typische Abscheideraten von MOCVD-(Ba,Sr)TiO₃ in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur.

3.3 Aufbau der Proben

Abbildung 3-6 zeigt den schematischen Aufbau einer typischen BST-Probe mit Standard-Top-Elektroden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der keramischen Dünnschicht. Die (Ba,Sr)TiO₃-Filme wurden nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen MOCVD-Verfahren auf platinieren Silicium-Wafern abgeschieden. Die Dicke der hergestellten keramischen Dünnschichten bewegt sich in der Größenordnung von etwa 10 bis 180 nm. Die ca. 100 nm dicke Platinschicht, die für die elektrischen Messungen als Rückelektrode dient, wurde nach Aufbringen einer Ti/TiN-Schichtfolge (10 nm/100 nm) bzw. nach Aufbringen einer reinen TiN-Haftschrift (100 nm) auf einen thermisch oxidierten Silicium-Wafer aufgesputtert.

Bei der Kontaktierung der Rückelektrode definieren die Top-Kontakte Kondensatoren mit der keramischen Dünnschicht als Dielektrikum. Der Betrag der Kapazität steht daher in unmittelbarem Zusammenhang mit der Schichtdicke, Kontaktgröße und natürlich auch der Dielektrizitätszahl der keramischen Dünnschicht.

Das Platin für die Top-Elektroden wurde wie das Platin der Bottom-Elektrode mit physikalischen Beschichtungsverfahren aufgebracht. Allerdings fand hierbei in erster Linie die Elektronenstrahlverdampfung Anwendung, bei ausgewählten Proben wurden die Kontakte aber ebenfalls mit Hilfe des Sputter-Verfahrens hergestellt. Die Strukturierung der

Platinschicht hinsichtlich unterschiedlicher Geometrie und Fläche der gewünschten Elektroden erfolgte mittels einer Schattenmaske aus Nickel. Die Schichtdicke der Platin-Top-Elektroden betrug bei allen Proben etwa 150 nm.

Der zur elektrischen Charakterisierung notwendige Kontakt zur Bottom-Elektrode wurde über eine naßchemische (Ba,Sr)TiO₃-Ätzung mit einer Mischung aus H₂O, konzentrierter Salpetersäure (65%) und Flußsäure (40%) ermöglicht.

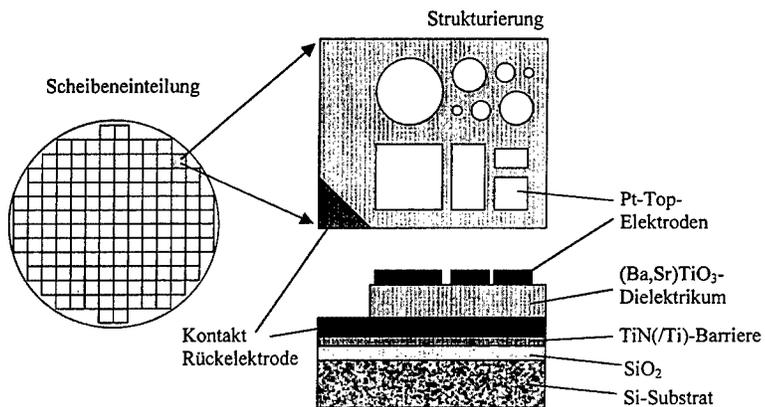


Abbildung 3-6 Schematische Darstellung von Aufsicht und Querschnitt einer keramischen Dünnschicht mit kapazitiven Teststrukturen.

4 Probencharakterisierung

4.1 Untersuchungsmethoden

Vor Aufbringung der Top-Elektroden wurden die morphologischen Eigenschaften der abgeschiedenen keramischen Dünnschichten mit Hilfe von XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy) zur Charakterisierung der Kristallinität sowie mit XRF (X-Ray Fluorescence Analysis) zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung untersucht.

SEM (Scanning Electron Microscopy) und TEM (Transmission Electron Microscopy) wurden an ausgewählten Proben durchgeführt.

Die Schichtdickenbestimmung der keramischen Dünnschichten erfolgte in der Regel mit SE (Spectroscopy Ellipsometry). An wenigen Proben wurde die Untersuchung allerdings auch mit einem Tiefenprofilometer über eine Stufenuntersuchung an einer Ätzkante der Dünnschicht geführt.

4.1.1 Morphologische Charakterisierung

Mit röntgendiffraktometrischen Meßverfahren können die kristallographischen Eigenschaften der Dünnschichten hinsichtlich Formation und Orientierung durch Vergleich mit Beugungsdaten einer umfangreichen Datenbank (Powder Diffraction File Database of the International Center for Diffraction Data) abgeschätzt werden. Verwendet wurde in erster Linie ein Philips Diffractometer PW 1050 (Cu K_{α} -Linie). Die Messungen wurden im 2Theda-Theda Modus durchgeführt, um der Bragg'schen Beugungsbedingung zu genügen.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \vartheta \quad n = 1, 2, \dots \quad (4-1)$$

λ : Wellenlänge, d : Gitterkonstante, ϑ : Beugungswinkel

Bei dieser Meßmethode wird der bevorzugte (100)-Reflex der BST-Proben bei $22,3^\circ$, die (200)-Linie bei $45,7^\circ$ erwartet. Weitere Peaks der dielektrischen Dünnschichten bei $31,8^\circ$ (110) und bei $66,7^\circ$ (220) können ebenfalls identifiziert werden.

In allen Spektren können darüber hinaus die sehr starken Reflexe des (111)-Platins bei etwa 40° und des Siliciums (400) bzw. (200) bei etwa 69° und 33° sowie unterschiedliche signifikante Intensitäten der CuK_β -Linie beobachtet werden.

Abbildung 4-1 zeigt exemplarisch ein Röntgendiffraktogramm einer $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschicht, die mittels MOCVD-Verfahren hergestellt wurde. Die Abscheidetemperatur betrug 580°C .

Die Röntgendiffraktogramme wurden unter einem streifenden Einfall ($\theta = 1^\circ$) aufgenommen.

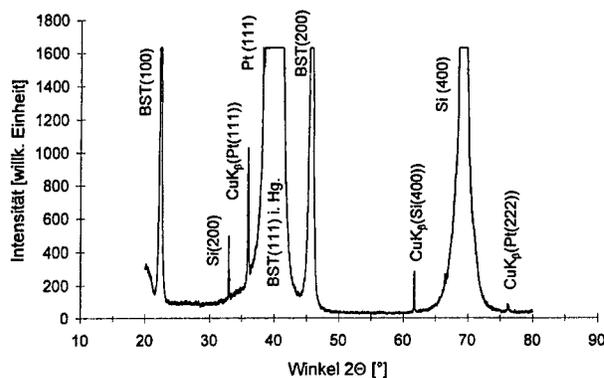


Abbildung 4-1 XRD-Spektrum einer $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschicht. Gekennzeichnet sind die für die $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Perowskitstruktur und für das Platin und Substrat signifikanten Reflexe.

Abbildung 4-2 zeigt ein weiteres typisches XRD-Spektrum eines Films, der bei 630°C abgeschieden wurde. Man erkennt wie bereits in Abbildung 4-1 die im Hinblick auf das elektrische Verhalten bevorzugte (100)-Formation des kubischen $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. Die (200)-Linie ist ebenfalls wieder zu beobachten. Des Weiteren kann man die zu höheren Abscheidetemperaturen häufiger auftretende (110)-Linie erkennen.

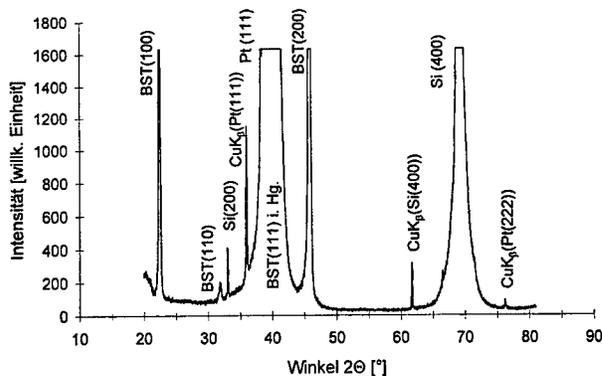


Abbildung 4-2 Darstellung eines Röntgendiffraktogramms einer bei 630°C abgeschiedenen BST-Probe. Zu erkennen ist die bei höheren Temperaturen ausgeprägtere (110)-Orientierung.

In manchen Spektren können trotz "relativ" hoher Abscheidetemperaturen von etwa 650°C keine Linien von kubischem BST beobachtet werden. Möglicherweise handelt es sich bei den Proben um stark (111)-orientiertes kubisches BST und die zugehörigen (111)- und (222)-Linien werden von den entsprechenden Pt-Peaks überlagert. Eine genaue Identifikation war mit der zur Verfügung stehenden Meßapparatur nicht möglich.

Mit sinkender Abscheidetemperatur werden die (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten zunehmend amorph, was durch die kleiner werdenden Peaks in den XRD-Spektren deutlich zum Ausdruck kommt. (Ba,Sr)TiO₃-Schichten, welche bei 450°C abgeschieden wurden, zeigen in diesem Zusammenhang keinerlei Signale mehr. Dieser Sachverhalt wird im Zusammenhang mit der elektrischen Charakterisierung in Abschnitt 4.2.1 Abbildung 4-9 dargestellt.

Bei niedrigen Abscheidetemperaturen (um 540°C) ist (Ba,Sr)TiO₃ tendenziell eher (100)-orientiert, während bei höheren Temperaturen (ab etwa 630°C) sowohl (100)- als auch (110)-Orientierungen beobachtet werden können. Schichten mit Abscheidetemperaturen von 670°C sind überwiegend (110)-orientiert.

4.1.2 Bestimmung der Stöchiometrie

Da die Ermittlung der Schichtzusammensetzung von wesentlicher Bedeutung in der vorliegenden Arbeit war, soll an dieser Stelle kurz auf das Prinzip der XRF-Analyse eingegangen werden.

Bei dieser zerstörungsfreien Methode wird die Probe mit Röntgenstrahlung (hier: aus einer Röhre mit Rhodium-Target) bestrahlt. Die Photonen dringen in die Probe ein und wechselwirken auf verschiedene Art und Weise mit den Atomen der Probe, insbesondere mit den Elektronen deren Atomhülle. Eine Möglichkeit ist dabei, ein Elektron aus einer inneren Schale des Atoms durch einen Photonenstoß herauszuschlagen. Das entstehende Loch der inneren Schale wird anschliessend wieder durch ein energetisch höher liegendes Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Der Übergang des Elektrons in den tiefer liegenden Energiezustand bewirkt die Emission eines Röntgenquants (x-ray fluorescence photon) mit genau der Energie, die durch die Differenz der Energieniveaus der beiden Zustände bestimmt ist. Entsprechend der Energieniveaus der Elektronen erhält man auf diese Weise ein Röntgenspektrum mit wohldefinierten, für das emittierende Atom charakteristischen Linien.

Die räumliche Streuung der die Probe verlassenden Röntgenstrahlen ist isotrop. Die Linien können allerdings mit einem Analyse-Kristall unter Zuhilfenahme der Bragg-Bedingung (s. o.) ausgewählt werden und deren Intensität mit einem Gasflußzähler bzw. mit einem Szintillationszähler bestimmt werden. Die Intensitäten der Fluoreszenz-Linien eines Elements sind proportional zur Verteilung des Elements in der Probe.

Um die Masse jedes einzelnen Elements der Probe zu bestimmen, muß nun jeweils eine Fluoreszenz-Linie eines Elementes (wohlwissend separiert von den Linien der anderen Elemente) ausgewählt werden und deren Intensität bestimmt werden.

In der Praxis ist es jedoch aufgrund einer Vielzahl von unbekanntem Parametern so gut wie unmöglich, den Proportionalitätsfaktor zwischen der Intensität der Fluoreszenz-Linie und der Masse/cm² eines Elementes im untersuchten Film zu finden. Aus diesem Grund bedient man sich sogenannter „Standards“ mit bekannter Zusammensetzung, die in der gleichen experimentellen Apparatur gemessen werden wie die zu untersuchenden Proben. Dadurch hat man die Möglichkeit, auf diesem Weg die zur Bestimmung der Zusammensetzung benötigten Kalibrierungsfaktoren zwischen der Intensität und der Masse/cm² des Films zu finden. Durch die Verwendung solcher „Standards“ können somit unbekannte Meßparameter ausgeschlossen werden.

4.1.3 Ermittlung der Schichtdicke

Ellipsometrie

Die prinzipielle Funktionsweise des Ellipsometers sei an dieser Stelle nur grob skizziert und es sei auf eine umfangreiche Literatur verwiesen.

Das Meßprinzip basiert auf einer Änderung des Polarisationszustandes von Licht, ausgedrückt in horizontalen und vertikalen Feldstärkeamplituden nach einer Reflexion unter einem bestimmten Winkel einer Probe. Als Rohdaten einer Messung erhält man ψ und Δ . Diese stehen für

$$\Psi = \arctan \frac{\left(\frac{E_{\text{aus}}}{E_{\text{ein}}} \right)_p}{\left(\frac{E_{\text{aus}}}{E_{\text{ein}}} \right)_s} \quad (4-2)$$

$$\Delta = (\rho_{\text{aus}} - \rho_{\text{ein}})_p - (\rho_{\text{aus}} - \rho_{\text{ein}})_s \quad (4-3)$$

und charakterisieren das Verhältnis der Amplituden E und die Verschiebung der Phasen ρ zwischen ein- und ausfallendem Licht. Eine Zuordnung erhält man durch den Intensitätsverlauf über die Analysatoreinstellung und einer anschließenden Fourieranalyse. Ψ und Δ sind über die ellipsometrische Grundgleichung

$$\tan \Psi * e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (4-4)$$

mit den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten verknüpft:

$$r_s = \left(\frac{E_{\text{aus}}}{E_{\text{ein}}} \right)_s = \left(\frac{r_a + r_b e^{-2j\delta}}{1 + r_a r_b e^{-2j\delta}} \right)_s \quad (4-5)$$

$$r_p = \left(\frac{E_{\text{aus}}}{E_{\text{ein}}} \right)_p = \left(\frac{r_a + r_b e^{-2j\delta}}{1 + r_a r_b e^{-2j\delta}} \right)_p \quad (4-6)$$

r_a und r_b sind die Reflexionskoeffizienten der Grenze Luft/Schicht, bzw. Schicht Substrat, und δ der komplexe Phasenfaktor mit der Lichtwellenlänge λ , dem Einfallswinkel Φ und der Schichtdicke d .

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_{\text{Schicht}}^2 - n_{\text{Medium}}^2 \sin^2 \Phi} \quad (4-7)$$

Die eigentliche Auswertung von Psi und Delta geschieht iterativ, da beide Parameter d und n unbekannt sind. Brechungsindex und Schichtdicke werden numerisch optimiert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrellipsometer ist es, bedingt durch die Messung bei vielen Wellenlängen, möglich, die Meßgenauigkeit weiter zu steigern. Das Gerät SOPRA ES4G gestattet das Abtasten des gesamten Spektrums vom infraroten bis in den ultravioletten Bereich (900 nm bis 250 nm) mit variabler Schrittweite. In einem speziellen Auswertalgorithmus werden zunächst eine Information über den Schichtaufbau der gemessenen Probe, deren Abfolge mit Hilfe einer Materialbibliothek zusammengestellt werden kann, benötigt. Anhand dieses Modells werden unter Variation verschiedener Parameter, wie z. B. Einfallswinkel, Schichtdicken ..., die Psi und Delta-Werte über das gesamte Spektrum simuliert, bis eine maximale Übereinstimmung von simulierter zu gemessener Kurve erreicht ist. Störgrößen, wie z. B. Winkelfehler, werden deshalb systembedingt auf ein Minimum reduziert.

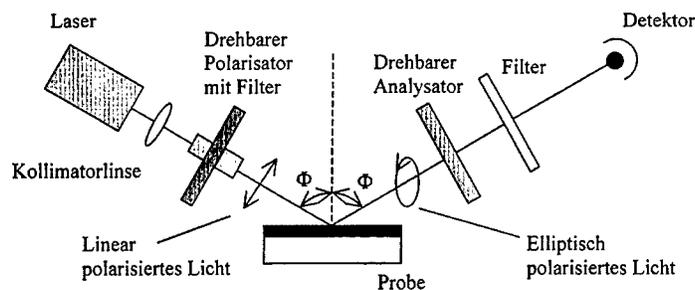


Abbildung 4-3 Prinzipskizze eines Ellipsometers

Profilometer

Um die Schichtdicke der keramischen Dünnschichten zu ermitteln wurde neben der Ellipsometrie auch die Profilometrie herangezogen. Bei dieser Methode wird eine diamantbesetzte Nadelspitze mit kleinem Spitzenradius (einige μm) mit einer Auflagekraft von 10-50 mg über die zu messende Oberfläche geführt. Um die Dicke der Dünnschicht zu erfassen muß vorher eine Stufe in die zu messende Dünnschicht geätzt werden. Dies erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Ätzmischung. Die vertikale Bewegung der Nadel an der Ätzkante bewirkt so eine Verstimmung von elektronischen Schwingkreisen. Dabei wird ein elektrisches Signal gebildet, das proportional zur Höhenveränderung ist. Da dieses Verfahren nicht zerstörungsfrei arbeitet, wurde in erster Linie auf die Ellipsometrie zurückgegriffen.

4.1.4 Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

Im Hinblick auf die zukünftige Verwendung als Dielektrikum für zukünftige Speicher wurden zur elektrischen Charakterisierung in erster Linie applikationsnahe, weitgehend standardisierte Meßmethoden herangezogen. Verwendet wurden ein Hewlett-Packard Parameter Analyser HP 4156 und ein Hewlett-Packard LCZ Meter HP 4277A zusammen mit einem Keithley Multifunction Synthesizer 3940. Die Bestimmung des Leckstromes bzw. des Relaxationsstromes (siehe Kapitel 5) nach einer Sekunde infolge Spannungssprunganregung sowie die Messung der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit technologiebedingter Parameter standen dabei im Vordergrund.

Ergebnisse von Strom-Spannungs-Messungen bezüglich des Leckstromverhaltens der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten sind in Abbildung 4-4 veranschaulicht. Um einen direkten Vergleich von Schichten gleicher Dicke ziehen zu können, wurde die Stromdichte in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes aufgetragen.

Zweifelsfrei ist eine Abhängigkeit des Leckstromes von der Schichtdicke bei allen Proben zu erkennen. Eine Abnahme des Leckstromes hin zu dünneren Filmen ist bei allen Proben zu beobachten. Wie bereits in den Grundlagen diskutiert, scheint das Leckstromverhalten nicht auf Effekte im "Bulk"-Material, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit eher auf Grenzflächeneffekte zwischen Elektrode und Dielektrikum zurückzuführen sein.

Bemerkenswert sind die sehr geringen Leckströme unter 10^{-10} A/cm², besonders im Falle der sehr dünnen Schichten unter 30 nm. Weiterhin auffällig ist der sehr große Unterschied in der Feldabhängigkeit der Leckströme für verschiedene (Ba,Sr)TiO₃-Schichtdicken.

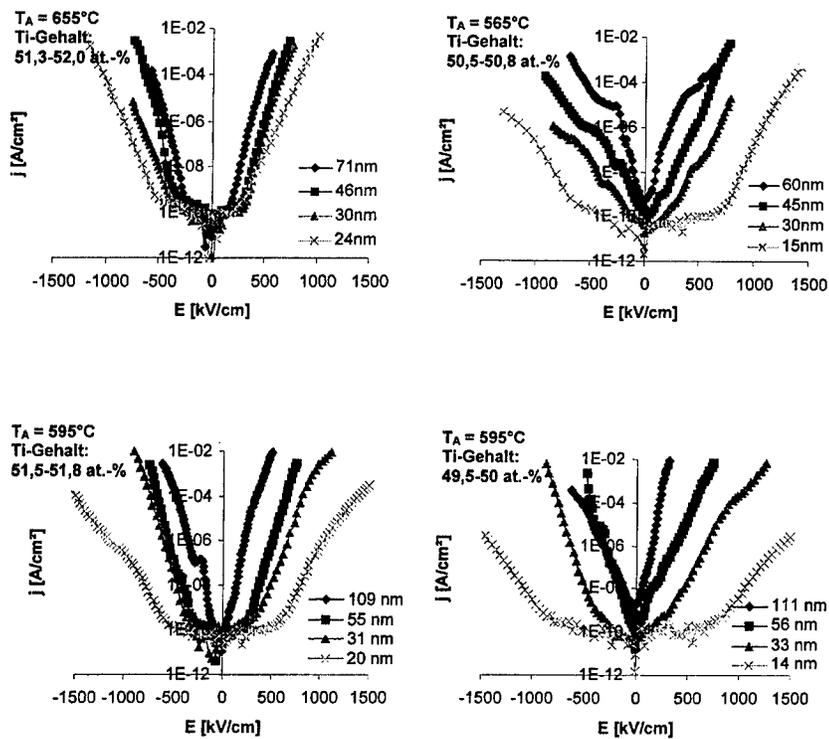


Abbildung 4-4 Veranschaulichung des Leckstromverhaltens von $(Ba,Sr)TiO_3$ -Dünnschichten unterschiedlicher Abscheidetemperatur und Stöchiometrie [Hec00].

Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, beruht das Funktionsprinzip eines DRAMs auf der Speicherung digitaler Information in Form von elektrischer Ladung im Zellenkondensator.

Um die elektrische Information möglichst lange im Speicherkondensator zu erhalten und die damit verbundene Refresh-Zeit zu verlängern, muß der zeitliche Spannungsabfall bedingt durch Relaxations- und Leckstromphänomene innerhalb zweier Refresh-Zyklen sehr klein sein. Übersteigt der Spannungsabfall einen bestimmten Betrag, so kann der nachgeschaltete Ausleseverstärker die ausgelesene Information nicht mehr interpretieren und die gespeicherte Information geht verloren.

Weltweit gängige Meßverfahren, die im Bereich der Untersuchungen von ONO-Dielektrika für Speicheranwendungen eingesetzt werden, stützen sich im besonderen auf die Messung von Leckströmen und Durchschlägen. Durch zusätzlich auftretende Relaxationsverluste in den keramischen Dünnschichten stoßen diese Meßverfahren an ihre Grenzen.

Meßmethoden sind notwendig, die Verlustmechanismen, wie sie auch in Dünnschichten zu erwarten sind, mit einzubeziehen, um die Einsetzbarkeit keramischer Dünnschichten in späteren Speicherbauelementen im Vorfeld richtig einschätzen und untersuchen zu können.

Angelehnt an das reale Funktionsprinzip des DRAMs ermöglicht das DRAM-Pulsmeßsystem, den Spannungsabfall an einer Kapazität nach einem sehr kurzen Ladepuls über einen ausgedehnten Zeitraum zu verfolgen. Das Meßprinzip ist sehr einfach und benötigt nur wenige Komponenten. Wie aus Abbildung 4-5 ersichtlich, besteht der Gesamtaufbau aus einer einstellbaren bipolaren Spannungsquelle, einem schnellen hochohmigen Schalter und einem hochohmigen Elektrometer.

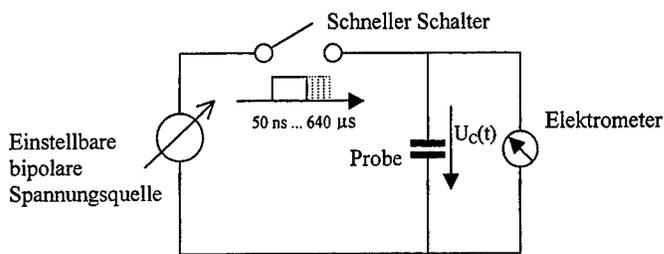


Abbildung 4-5 Meßprinzip des DRAM-Pulsmeßverfahrens

Abbildung 4-6 zeigt die DRAM-Charakteristik einer bei 625°C abgeschiedenen (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschicht. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes von 400 kV/cm kann während der ersten Sekunde nach dem Ladepuls ein Spannungsabfall von 4% beobachtet werden. Grundsätzlich zeigt sich bei allen Proben ein nur leichter Ladungsverlust, der in einen Spannungsabfall von max. 5 V bei einem angelegten Feld von bis zu 300 kV/cm (äquivalente Biasspannung: 1 V) zum Ausdruck kommt. Außergewöhnlich gutes DRAM-Verhalten kann bei einer bei 595°C abgeschiedenen Probe beobachtet werden. Die Spannung während der ersten Sekunde bei einem angelegten Feld von beispielsweise 700 kV/cm (2,3 V Bias) fällt um 4,2 % vom ursprünglichen Wert. Symmetrisches Verhalten nach Polarisationsumkehr kann bis zu einem angelegten elektrischen Feld von 300 kV/cm beobachtet werden.

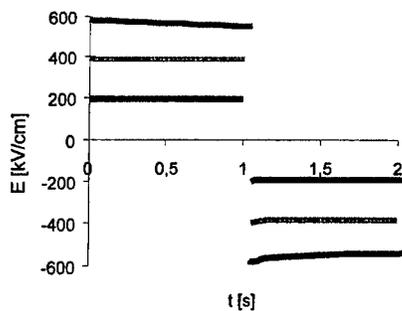


Abbildung 4-6 Veranschaulichung des DRAM-Pulstests einer bei 625°C abgeschiedenen (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschicht [Hec00].

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten im Hinblick auf die spätere Anwendung als Dielektrikum für Speicheranwendungen mit Erhöhung der Abscheidetemperatur bessere elektrische Eigenschaften zeigen. Variationen der Stöchiometrie hingegen haben in Relation dazu relativ geringen Einfluss, obwohl infolgedessen nicht unwesentliche Veränderungen der Mikrostruktur eintreten.

Am Beispiel einer 30 nm dicken (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschicht mit stark ausgeprägter (100)-Textur scheinen die elektrischen Daten (z. B. $C/A = 60 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$, $j = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ A}/\text{cm}^2$ bei 1 V) für eine DRAM-Anwendung geeignet. Bei einer niedrigen Abscheidetemperatur von beispielsweise 565°C wurde ein polykristallines Wachstum beobachtet. Dennoch bewegen sich die elektrischen Daten ($C/A = 25 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ und $j = 2 \cdot 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ bei 1 V) in einem Bereich, der für die spätere Anwendung als DRAM-Dielektrikum geeignet ist.

4.2 Einflüsse auf die Schichteigenschaften

4.2.1 Variation der (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidetemperatur

Abbildung 4-7 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität unterschiedlich dicker (Ba,Sr)TiO₃-Filme in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur.

Grundsätzlich kann man eine kontinuierliche Abnahme der spezifischen Kapazität bei gleichzeitiger Erniedrigung der Abscheidetemperatur, hier von 650°C auf 540°C, erkennen. Am Beispiel der dicken Schichten in der Größenordnung von 180 nm beträgt der Rückgang etwa 75 %. Eine Absinken des Kapazitätswertes von 38 fF/μm² auf 6 fF/μm² ist zu beobachten. Bei zunehmend dünneren Proben ist die Abnahme schwächer ausgeprägt. Eine Abnahme der spezifischen Kapazität um „nur“ etwa 50 % von 85 fF/μm² auf 39 fF/μm² bei den dünnsten Schichten (ca. 10 nm) ist zu erkennen.

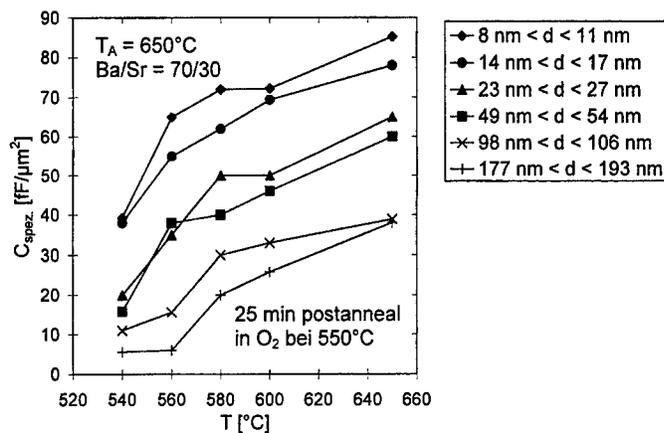


Abbildung 4-7 Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten unterschiedlicher Dicke von der Abscheidetemperatur.

Abbildung 4-8 zeigt die Abhängigkeit des Leckstroms von der Abscheidetemperatur bei unterschiedlich dicken (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten.

Bei Abscheidetemperaturen von über 560°C zeigen alle Proben ein annähernd konstantes Leckstromniveau in der Größenordnung von etwa 10⁻⁸ A/cm². Erniedrigt man die Abscheidetemperatur beobachtet man ein kontinuierliches Ansteigen des Leckstroms. Im extremsten Fall bei etwa 540°C erreicht der Leckstrom bei den etwa 50 nm dicken Filmen ein

Maximum von ca. 10^{-5} A/cm². Dieses Verhalten zeigt sich bei allen Proben unabhängig von der (Ba,Sr)TiO₃-Schichtdicke. Von daher ist es offensichtlich, daß das Leckstromverhalten in erster Linie durch die Grenzflächen von Elektroden und Dielektrikum bestimmt wird und nicht durch die Schichtdicke des keramischen Materials.

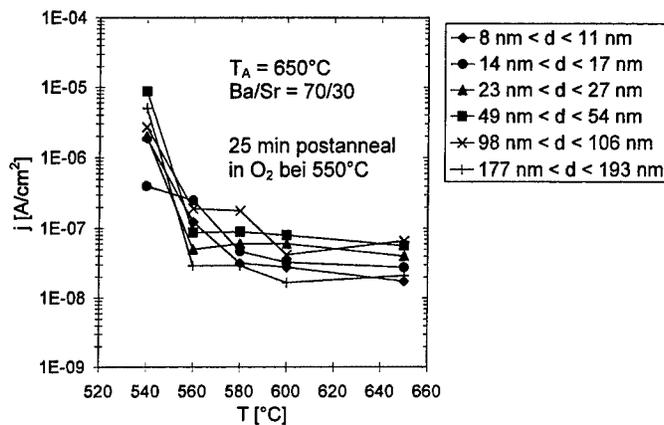


Abbildung 4-8 Abhängigkeit des Leckstromes (Polarisationsstrom) unterschiedlich dicker (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten von der Abscheidetemperatur.

Mit sinkender Abscheidetemperatur werden die (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten zunehmend amorph, was u. a. auch durch die geringeren Intensitäten in den XRD-Spektren zum Ausdruck kommt. Filme, die unterhalb von etwa 500°C abgeschieden wurden, zeigen keine Signale mehr (siehe Abbildung 4-9). Lediglich die Reflexe der darunterliegenden Schichten, wie beispielsweise der Pt (111)-Peak der Bottom-Elektrode, sind zu erkennen. Von daher ist es nicht verwunderlich, daß (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten, die bei niedrigen Temperaturen abgeschieden wurden, ein gänzlich anderes elektrisches Verhalten zeigen als Schichten, die bei hohen Temperaturen hergestellt wurden.

SEM-Querschnittsaufnahmen 100 nm dicker Filme, welche bei Temperaturen von 540°C, 625°C und 670°C abgeschieden wurden, veranschaulichen diesen Sachverhalt ebenfalls (siehe Abbildung 4-10). Die Formation der bei 670°C und 625°C abgeschiedenen Schichten weist eine deutlich kolumnare Struktur auf. Die Aufnahme der bei 540°C abgeschiedenen Dünnschicht zeigt dagegen ein amorphes Erscheinungsbild. Die damit einhergehende Veränderung der Oberflächenstruktur ist offensichtlich und augenscheinlich.

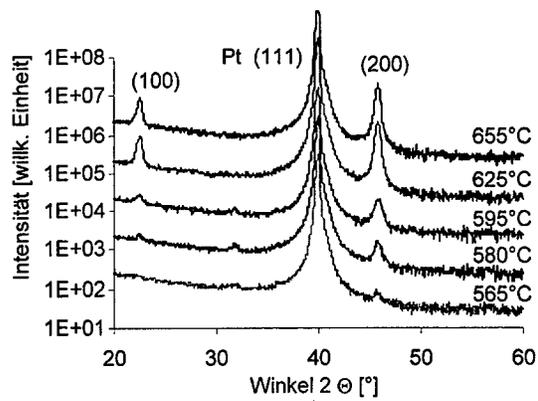
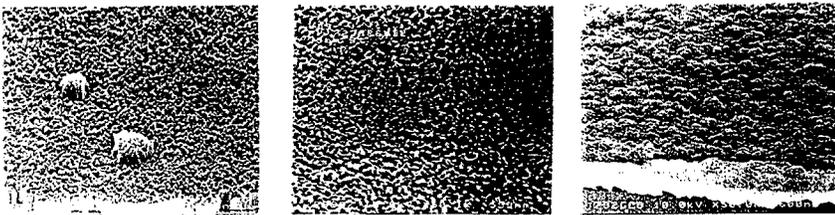


Abbildung 4-9 XRD-Spektren von $(Ba,Sr)TiO_3$ -Dünnschichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Temperaturen [Hec00].

Oberflächenaufnahme:



Querschnitt:



Abbildung 4-10 SEM-Aufnahmen von 100 nm dicken $(Ba,Sr)TiO_3$ -Schichten auf Pt/SiO_2 (Draufsicht und Querschnitt), Abscheidetemperatur: 670°C, 625°C, 540°C (von links) [Bei98].

4.2.2 Veränderungen der Stöchiometrie

Abbildung 4-11 veranschaulicht den Einfluß des Titan-Gehalts der keramischen Dünnschichten auf die spezifische Kapazität am Beispiel einer bei 650°C abgeschiedenen Probe.

In Übereinstimmung mit der Literatur kann man ein ausgeprägtes Maximum der spezifischen Kapazität bei einem leichten Titanüberschuß in der Größenordnung von etwa 2-4 % feststellen. Dieses Verhalten ist bei allen Dickenvariationen zu beobachten. Im ungünstigsten Fall, repräsentiert durch die etwa 15 nm dicken Keramiken, ist bei starkem Titanüberschuß bzw. -mangel eine Schwankung der spezifischen Kapazität von etwa 30 % festzustellen. Tendenziell kann ein stärkerer Einfluß des Titan-Gehalts bei den dünneren (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten beobachtet werden.

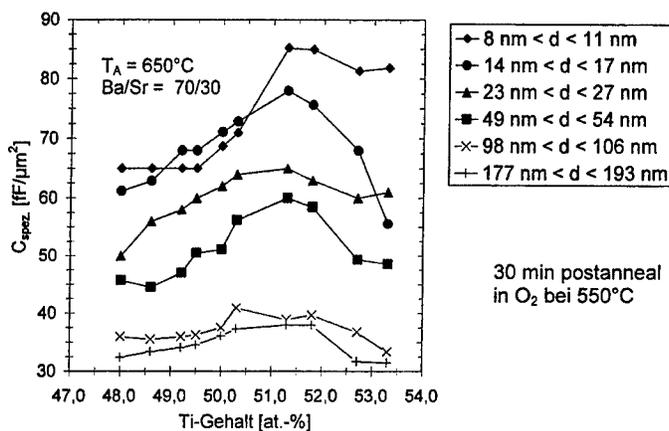


Abbildung 4-11 Abhängigkeit der spezifischen Kapazität unterschiedlich dicker (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten in Abhängigkeit vom Titan-Gehalt.

Die Abhängigkeit des Leckstromes vom Titan-Gehalt der (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten ist in Abbildung 4-12 illustriert. Unabhängig von der Schichtdicke ist eine tendenziell leichte Abnahme des Leckstromes bei gleichzeitiger Erhöhung des Titangehaltes zu beobachten.

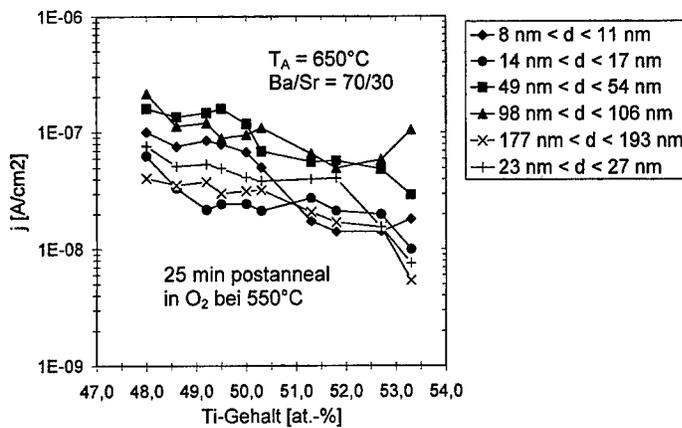


Abbildung 4-12 Veranschaulichung des Leckstromverhaltens unterschiedlich dicker (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten in Abhängigkeit vom Titan-Gehalt.

4.2.3 Einfluß der (Ba,Sr)TiO₃-Schichtdicke

Es ist allgemein bekannt, daß die Dielektrizitätszahl sehr dünner (Ba,Sr)TiO₃-Filme von der Schichtdicke abhängt. Dieser Sachverhalt kann durch die Annahme einer zusätzlichen Dünnschicht zwischen Keramik und Elektrode beschrieben werden. In diesem Modell geht man von einer „Bulk“-Region und zwei weiteren Dünnschichten mit geringerer Dielektrizitätskonstante aus.

Die resultierende Gesamtkapazität kann demzufolge durch folgende Beziehung dargestellt werden:

$$\frac{A}{C} = \frac{2A}{C_i} + \frac{A}{C_B} = \frac{2t_i}{\epsilon_0 \epsilon_i} + \frac{(t-2t_i)}{\epsilon_0 \epsilon_B} \tag{4-8}$$

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurde dieses Modell überwiegend bei Proben mit leichtem Titan-Überschuß (2-4%) und verschiedenen Abscheidetemperaturen (565°C, 595°C und 655°C) angewandt. Zusätzlich wurde eine Versuchsreihe titanarmer (Ba,Sr)TiO₃-Filme untersucht. Abbildung 4-13 veranschaulicht die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl (repräsentiert durch die bei der gewählten Auftragung aus den Meßpunkten extrapolierten Geradensteigungen) von der Schichtdicke. Die Ergebnisse in Form von konkreten Werten sind nochmals in Tabelle 4-1 dargestellt.

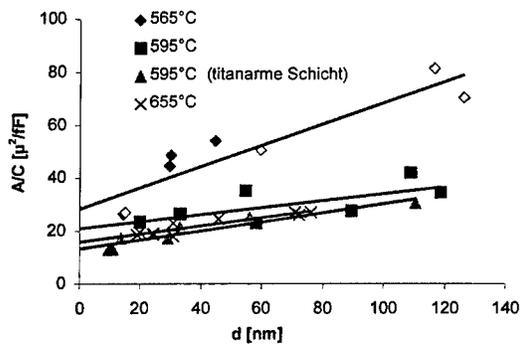


Abbildung 4-13 Veranschaulichung der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (reziproke Geradensteigung) von der (Ba,Sr)TiO₃-Schichtdicke [Hec00].

Ein starker Anstieg der Dielektrizitätszahl bei gleichzeitiger Erhöhung der Abscheidetemperatur von 565°C auf 595°C ist zu beobachten. Bei noch höheren Temperaturen scheint die Dielektrizitätszahl konstant zu bleiben. Ein leichter Anstieg der Kapazität der Zwischenschicht ebenfalls bei Erhöhung der Abscheidetemperatur ist erkennbar. Trotz der relativ großen Streuung der erhaltenen Meßwerte scheint die Kapazität der titanärmeren Proben im Vergleich zu den titanreichen bei gleicher Abscheidetemperatur (595°C) höher zu sein. Der Verlustfaktor bewegt sich in der Größenordnung von 0,002-0,005 und zeigt keine signifikante Veränderung im Rahmen der gewählten Abscheideparameter.

Abscheidetemperatur [°C]	Titan-Gehalt [at.-%]	C _i [fF/μm ²]	Permittivität ε
565	50,5-52,6	70	282
595	51,0-51,8	152	666
595	47,4-50	94	869
655	51,3-52,4	122	777

Tabelle 4-1 Ergebnis-Übersicht bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante [Hec00].

4.2.4 Einfluß unterschiedlicher Substratmaterialien

Um den Anforderungen der immer kleiner werden Abmessungen gerecht zu werden, muß neben der Verbesserung der individuellen Schichteigenschaften oder der Einführung neuer Materialien auch weiterhin die Option der Strukturierung in die dritte Dimension zur Vergrößerung der Kondensatorfläche in Betracht gezogen werden. Für diesen Zweck sind physikalische Herstellungsverfahren für die Dünnschichten wie Sputterprozesse aufgrund der schlechten Kantenbedeckung bei grösserem Aspektverhältnis weniger geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb versucht, die Bottom-Platinelektrode wie die keramische Dünnschicht ebenfalls über MOCVD-Verfahren abzuscheiden um u. a. eventuell auftretende signifikanten Unterschiede im Vergleich zur gesputterten Elektrode bezüglich der (Ba,Sr)TiO₃-Eigenschaften festzustellen.

Da die eigentliche Abscheidung von Platin aus der Gasphase im Rahmen dieser Arbeit nicht Schwerpunkt war, wird die MOCVD-Herstellung der Bottom-Elektrode hier nur grob beschrieben. Das Funktionsprinzip des MOCVD-Verfahrens wurde bereits in Abschnitt 3-2 ausführlich beschrieben. Als Prekursor für das Platin wurde Pt(hfac)₂ verwendet.

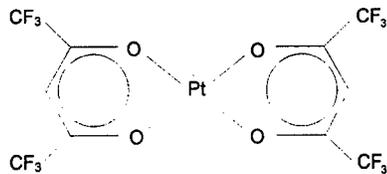


Abbildung 4-14 Darstellung der Molekülstruktur von Platin-Hexafluoractylacetonat Pt(hfac)₂.

Vergleicht man die Schichteigenschaften des MOCVD-Platins mit dem Platin, welches mit physikalischen Verfahren hergestellt wurde, so sind bezüglich des spezifischen Widerstandes keine größere Unterschiede zu erkennen. Die Oberflächenrauigkeit ist dagegen bei den chemisch hergestellten Filmen tendentiell etwas höher (etwa 3 nm).

Die chemisch abgeschiedenen Filme weisen keine Vorzugsrichtung auf, verglichen mit den gesputterten Platinschichten, die eine starke (111)-Textur aufweisen. Daraus ergeben sich wesentliche Einflüsse auf die Morphologie der im Anschluss an die Bottom-Elektrode aufgetragenen (Ba,Sr)TiO₃-Schicht. Keramiken, die auf stark (111)-orientiertem Platin aufgebracht wurden, zeigen eine deutlich ausgeprägtere Kristallinität bei ansonsten gleichen Bedingungen. Abbildung 4-15 zeigt den Unterschied.

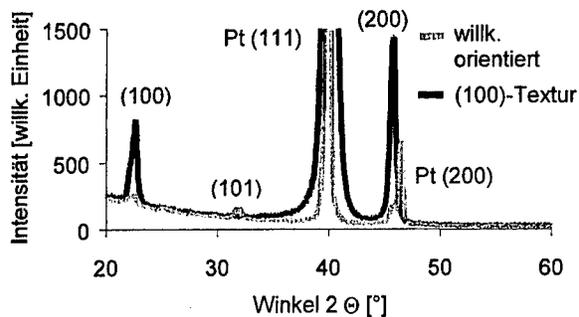


Abbildung 4-15 XRD-Spektren von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten auf willkürlich orientiertem Platin (MOCVD) und gesputtertem Platin mit ausgeprägter (111)-Textur [Hec00].

Die Platin-Dünnschichten wurden im Rahmen der Möglichkeiten des zur Verfügung stehenden Equipments abgeschieden. Im Hinblick auf die anschließende Beschichtung der Proben mit keramischen Filmen erwies sich die auftretende, stark ungleichmäßige Beschichtung der Substratrückseite mit MOCVD-Platin als sehr nachteilig. Ursächlich dafür war in erster Linie eine für CVD-Prozesse ungünstige Reaktorgeometrie. Dieser ungünstige Umstand konnte auch durch wesentliche Veränderungen im Prozessfenster nicht ausgeglichen werden.

Bei der Abscheidung der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten wurde die Substrat-Heizung mit Hilfe einer Lampenstrahlung realisiert. Diese ist für reine Silicium-Substrate gewählt und dementsprechend kalibriert. Befindet sich wie oben erläutert anderweitiges Material auf der Probenrückseite, so hat dies einen wesentlichen Einfluss auf die Temperaturmessung und folglich auch auf die Prozesstemperatur. Nicht zuletzt wegen der resultierenden Temperaturinhomogenitäten war es deshalb nicht möglich, die keramischen Dünnschichten anschließend zu charakterisieren, insbesondere hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten, abgeschieden auf CVD-Platin, mit den in den vorherigen Abschnitten erläuterten Methoden zu untersuchen. Bei der morphologischen Charakterisierung konnte nicht annähernd die Kristallinität erreicht werden, die mit Proben auf gesputtertem Platin beobachtet wurde. Elektrische Daten konnten ermittelt werden, die extremen Schwankungen von beispielsweise spezifischer Kapazität oder Leckstrom stellen eine sinnvolle Auswertung jedoch in Frage. Die ermittelten Werte können nicht in Korrelation mit Abscheidparametern gebracht werden. Aus diesem Grund wird auf eine Präsentation der Daten verzichtet.

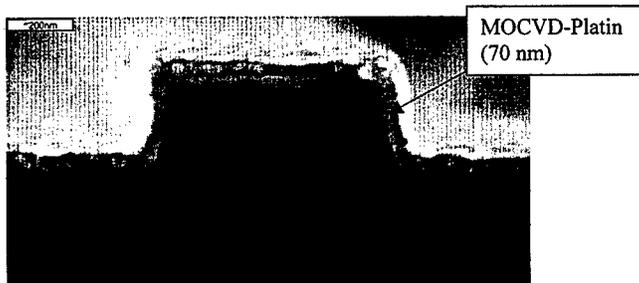


Abbildung 4-16 Veranschaulichung der 100%-Kantenbedeckung von MOCVD-Platin an einer SiO_2 -Stufe. Um die Haftung zu gewährleisten, wurde vor der Platinbeschichtung eine 10 nm dicke TiN-Schicht aufgebracht.

4.2.5 Thermische Behandlung der Proben

Eine Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften des Kondensators im Hinblick auf seinen späteren Einsatz in einer Speicherzelle zu verbessern, sind zusätzliche thermische Behandlungen der keramischen Dünnschichten.

Eine Vielzahl von Experimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um den Einfluß unterschiedlicher Parameter wie Temperatur, Tempermedium und Behandlungsdauer auf die elektrischen Eigenschaften dünner BST-Schichten zu untersuchen. Die jeweiligen Treatments wurden dabei entweder vor (Preanneal) und/oder nach (Postanneal) dem Aufbringen der Topelektrode in Sauerstoff- und/oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

In Anlehnung an diverse Versuchsreihen der Literatur sollte sich vor allem bei den O_2 -Behandlungen eine Erhöhung der spezifischen Kapazität sowie eine Verringerung der Leckströme erreichen lassen.

Tabelle 4-2 zeigt verschiedene Beispiele von thermischen Behandlungen, die an Proben dieser Versuchsreihe durchgeführt wurden. Im Anschluß daran wurde die elektrische Charakterisierung hinsichtlich des Leckstromverhaltens sowie der spezifischen Kapazität vorgenommen.

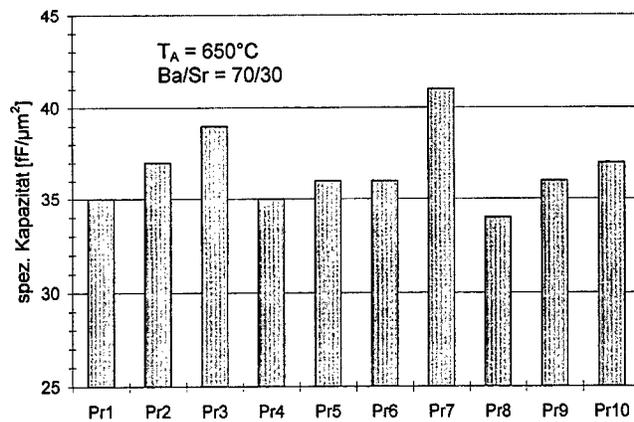
Prozeß	PREANNEAL	POSTANNEAL
Pr1	30 s N ₂ (700°C) + 5 min O ₂ (550°C)	30 min N ₂ (550°C)
Pr2	30 s N ₂ (700°C) + 5 min O ₂ (550°C)	30 min O ₂ (550°C)
Pr3	30 s N ₂ (700°C) + 5 min O ₂ (550°C)	5 min O ₂ (550°C) + 30 min N ₂ (550°C)
Pr4	30 s N ₂ (700°C) + 5 min O ₂ (550°C)	-
Pr5	30 s N ₂ (700°C)	30 min N ₂ (550°C)
Pr6	30 s N ₂ (700°C)	30 min O ₂ (550°C)
Pr7	30 s N ₂ (700°C)	5 min O ₂ (550°C) + 30 min N ₂ (550°C)
Pr8	-	30 min N ₂ (550°C)
Pr9	-	30 min O ₂ (550°C)
Pr10	-	5 min O ₂ (550°C) + 30 min N ₂ (550°C)

Tabelle 4-2 Beispiele unterschiedlicher Anneal-Schritte vor und nach Aufbringung der Pt-Top-Elektroden. Sämtliche Anneal-Versuche wurden an etwa 100 nm dicken (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten durchgeführt, Abscheidetemperatur: 650°C.

Die gemessenen elektrischen Werte der spezifischen Kapazität unterscheiden sich kaum (siehe Abbildung 4-17a)). An keiner der untersuchten Proben kann eine signifikante Veränderung infolge verschiedener thermischer Nachbehandlungen festgestellt werden. Alle Proben weisen eine Kapazität in der Größenordnung des ohne Temperung erhaltenen Wertes auf (hier etwa 30 arf.).

In Abbildung 4-17b) ist das Leckstromniveau in Abhängigkeit der unterschiedlichen Treatments dargestellt. Eine deutliche Abhängigkeit ist zu erkennen. Die niedrigsten Leckstromwerte können nach 30 minütigen Postanneal-Prozeduren bei 550°C in Sauerstoffatmosphäre beobachtet werden, unabhängig davon, ob ein zusätzlicher Stickstoffanneal angehängt wurde. Die thermische Behandlung vor Aufbringung der Top-Elektrode zeigen in keinem Fall eine Erniedrigung des Leckstromniveaus im Vergleich zu den Proben ohne Temperung. Mit Hinzugabe von Stickstoff steigt das Leckstromniveau sogar stark an.

a)



b)

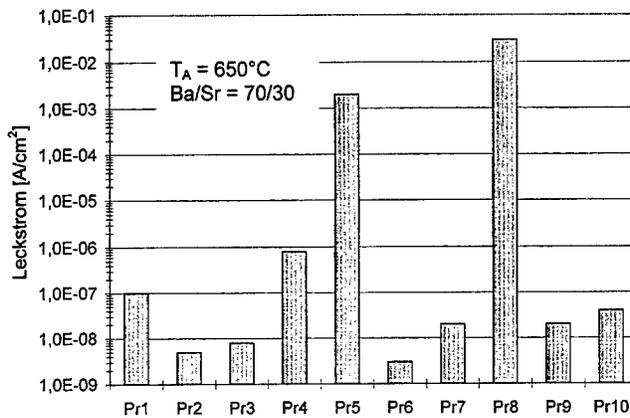


Abbildung 4-17 Veranschaulichung der gemessenen a) Kapazitätswerte und b) Leckströme von ca. 100 nm dicken (Ba,Sr)TiO₃-Proben nach Durchführung der in Tabelle 4-2 vorgestellten thermischen Behandlungen.

Um die thermische Behandlung zu optimieren, wurden an Proben reine Sauerstofftreatments unterschiedlicher Dauer bei 550°C nach Aufbringung der Top-Elektrode durchgeführt. Unabhängig von der Schichtdicke kann man ein Absinken des Leckstromes auf ein konstantes Niveau in der Größenordnung von 10^{-7} – 10^{-8} A/cm² während der ersten 25 Minuten Behandlungsdauer erkennen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4-18 illustriert.

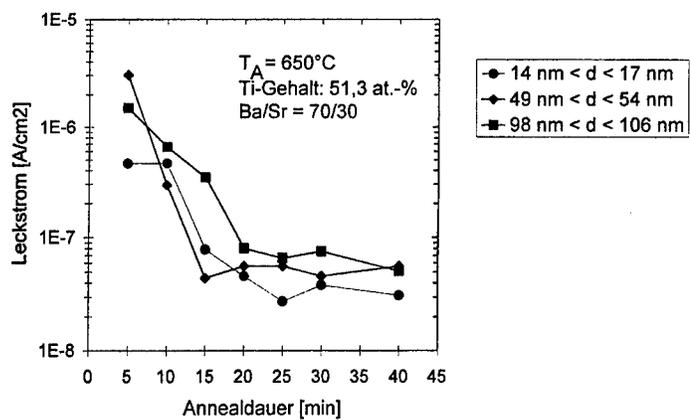


Abbildung 4-18 Veranschaulichung der Leckströme unterschiedlich dicker (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten in Abhängigkeit der Annealdauer in Sauerstoffatmosphäre.

5 Dielektrische Relaxation

Zur Beobachtung auftretender Verluste in paraelektrischen Materialien werden Meßverfahren angewendet, die sich bei den Untersuchungen der Verlustmechanismen als geeignet erwiesen haben. Grundsätzlich unterscheidet man bei diesen Verfahren zwischen Zeitbereichs- und Frequenzbereichsverfahren.

5.1 Relaxationsstrommessung im Zeitbereich

5.1.1 Meßprinzip und Schaltungskonzept

In Abschnitt 2.3.1 wurde bereits ausführlich dargelegt, daß zur Untersuchung von Verlustmechanismen im Zeitbereich die Bestimmung der dielektrischen Antwortfunktion $f(t)$ grundlegend ist. Die Spannungssprungmethode stellt dabei die sinnvollste und zudem einfachste Methode dar. Bei Vernachlässigung des Diracstoßes im Zeitursprung läßt sich die dielektrische Antwortfunktion bis auf eine Konstante direkt der Entladestromantwort des Materials entnehmen (siehe auch Gleichung 2-19).

Das Meßprinzip ist in Abbildung 5-1a) dargestellt. Der Meßaufbau besteht aus einer einstellbaren Spannungsquelle, einen schnellen Schalter, über den die Probe mit der Spannungsquelle verbunden bzw. kurzgeschlossen werden kann und einen Stromverstärker. Der Spannungsverlauf an der Probe und die zu erwartende resultierende Stromantwort ist in Abbildung 5-1b) dargestellt. Obwohl das beschriebene Meßprinzip auf den ersten Blick sehr einfach erscheint, ist die Realisierung eines solchen Meßsystems im Detail recht kompliziert, speziell, wenn Stromantworten breitbandig über einen weiten Dynamikbereich gemessen werden müssen [Sch96]. In Abschnitt 2.3.3 wurde bereits angedeutet, daß Stromantworten, die bei dielektrischen Dünnschichten zu erwarten sind, einen Bereich von weit mehr als 10 Strom- bzw. Zeitdekaden überstreichen können. Die Anforderung, diese Ströme genau in dem Zeitbereich zu detektieren, der für die spätere Anwendungen dieser Materialien von Bedeutung ist, erschwert die Realisierung zusätzlich.

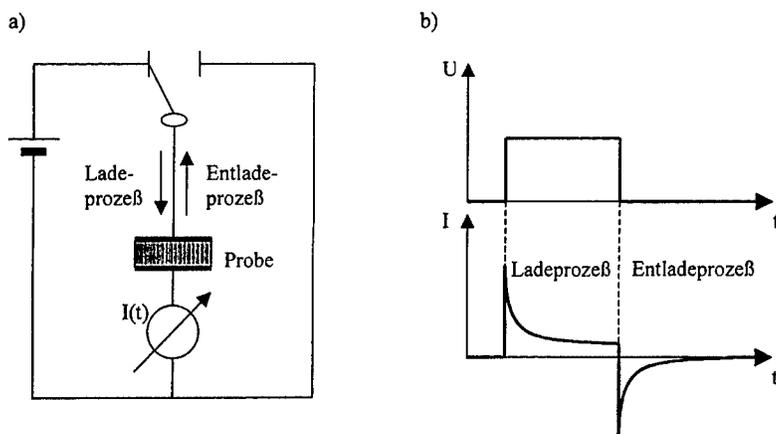


Abbildung 5-1 Meßprinzip der Spannungssprungmethode zur Messung transienter Ströme in dielektrischen Materialien;

a) Prinzipschaltbild des Meßaufbaus.

b) Verlauf der Spannung an der Probe und des Stromes, aufgetragen über der Zeit.

Relaxationsströme, die im Kurzzeitbereich zu erwarten sind, bewegen sich je nach Größe der Teststrukturen im Bereich von Mikro- bis Picoampere. Da die Teststrukturen aber kapazitiven Charakter aufweisen, ist bei Spannungssprung-Anregung der Probe anfänglich mit einem diracstoßförmigen Antwortstrom zu rechnen, der je nach Innenwiderstand des Stromverstärkers durchaus im Bereich eines Amperes liegen kann. Dies führt bei käuflichen Stromverstärkern, falls für die erwähnten Anforderungen überhaupt verfügbar, in der Regel dazu, daß lange Sättigungszeiten bedingt durch die anfängliche Übersteuerung in Kauf genommen werden müssen. Da käufliche Systeme aus beschriebenen Gründen schwer erhältlich sind, wurde ein Meßsystem entwickelt und auf die speziellen Anforderungen, die für Kurzzeitrelaxationsstrommessungen an kapazitiven Dünnschichtproben erfüllt sein müssen, optimiert.

Abbildung 5-2 zeigt das Prinzipschaltbild des Kurzzeit-Relaxationsmeßplatzes. Der beschriebene Stromverstärker ist mehrstufig aufgebaut. Die unterschiedlich empfindlichen Stufen des Verstärkers werden in mehreren aufeinanderfolgenden Messungen einzeln betrieben. Die verstärkten Stromantworten werden in einem Digitalspeicheroszilloskop zwischengespeichert und nach Auslesen in einem PC zur Gesamtantwort zusammengesetzt.

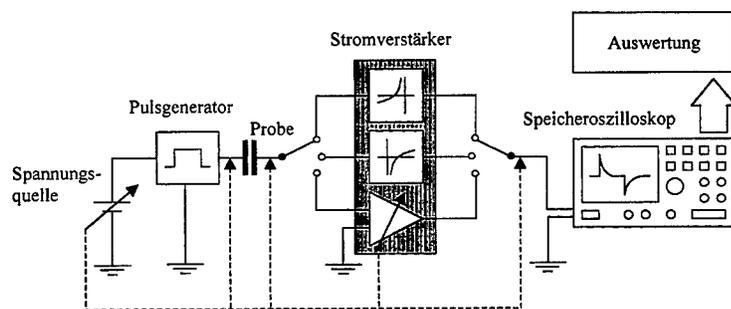


Abbildung 5-2 Prinzipschaltbild des Relaxationsmeßplatzes zur Messung transienter Ströme in keramischen Dünnschichten nach Spannungssprung-Anregung.

5.1.2 Ergebnisse der Relaxationsstrommessungen

Bei der direkten Untersuchung der Verlustmechanismen im Zeitbereich ist zu berücksichtigen, daß sich Einflußgrößen wie Relaxation und Leckstrom sowie speziell ihre unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten in Summe in einem mehr oder weniger stark ausgeprägten zeitlichen Spannungsabfall äußern. Messungen, die eine Trennung der Einzelbeiträge von Relaxation und Leckstrom erlauben, sind Grundlage für das spätere physikalische Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen.

Relaxationen haben einen maßgeblichen Einfluß auf den zeitlichen Spannungsabfall an einer geladenen Dünnschichtkapazität, insbesondere zu kurzen Zeiten. Diese Mechanismen sind deshalb Bestandteil nachfolgender Untersuchungen.

Zur Bestimmung der dielektrischen Antwortfunktion, die in Kapitel 2.3 ausführlich beschrieben wurde, wird die Impedanzanalyse im Zeitbereich, d. h. die Messung von Stromantworten nach Spannungssprung-Anregung verwendet.

Die nachfolgenden Stromverläufe wurden mit dem Relaxationsmeßsystem aus Abbildung 5-2 aufgenommen. Zum direkten Vergleich von Lade- und Entladestromantworten wurden diese zeitversetzt und betragsmäßig aufgetragen. Da die vorliegenden Relaxationsströme, wie bereits erwähnt, über einen weiten Bereich einem Curie- von Schweidler-Verhalten folgen, wird eine doppelt-logarithmische Auftragung der gemessenen Stromdichten über der Zeit gewählt.

5.1.3 Zeitbereichsgrenzen des Curie- von Schweidler-Verhaltens

Das Relaxationssystem ist auf eine hohe Dynamik verbunden mit einer hohen Geschwindigkeit ausgelegt, um Relaxationsströme in den Zeitbereichen zu detektieren, die für spätere Anwendungen relevant sind.

Relaxationsstrom-Messungen an stark verlustbehafteten MOCVD-BST-Dünnschichten zeigen, daß Lade- und Entladerelaxationsströme im Zeitbereich unter 10 μs identisch sind [Sch95]. Oberhalb von 10 μs stellt sich bei den Ladestromkurven schon sehr früh ein Leckstromverhalten ein. Dieses frühe Einsetzen des Leckstromes ist untypisch. Üblicherweise sind Leckströme, wie sie bei MOCVD-BST-Dünnschichten gemessen werden, einige Größenordnungen kleiner. Bei gleicher Feldbelastung findet man üblicherweise Leckstromwerte in der Größenordnung von 10^{-8} Acm^{-2} [Die97].

Man erkennt an diesem Beispiel aber zumindest, daß das Curie- von Schweidler-Verhalten sowohl für Ladeströme als auch für Entladeströme nachweisbar bis etwa 300 ns seine Gültigkeit behält. Der leichte Anstieg der transienten Ströme zu kurzen Zeiten wird durch die Aufladung der Hochfrequenz-Probenkapazität über den Meßshunt des Stromverstärkers hervorgerufen.

Betrachtet man das Curie- von Schweidler-Verhalten zu sehr langen Zeiten, so kann man den Arbeiten von Dietz entnehmen, daß die Curie- von Schweidler-Relaxation im Rahmen der Meßgeräteaflösung mindestens bis 10000 s nachgewiesen werden kann [Die96].

Betrachtet man aber die Forderung, die in Gleichung 2-14 an die dielektrische Antwortfunktion $f(t)$ eines Materials gestellt wird, so dürfen nicht beliebig viele Ladungen an einem Polarisationsprozeß beteiligt sein. Dies bedeutet für das Curie- von Schweidler-Verhalten des Stromes, daß die Stromantwort sowohl zu sehr kurzen als auch zu sehr langen Zeiten von einem „power-law-Verhalten“ abweichen muß.

5.1.4 Feld- und Probendickenabhängigkeit der Relaxationsströme

Die Feld- und Schichtdickenabhängigkeit der Curie- von Schweidler-Ströme in MOCVD-BST-Dünnschichten sind in Abbildung 5-3 untersucht. Für eine diskrete Zeit von 10 ms wurden die Entladerelaxationsströme über dem anregenden Feld im doppelt-logarithmischen Maßstab aufgetragen.

Man erkennt eine schwache Abhängigkeit der Relaxationsströme von der Probendicke. Die Ströme zeigen annähernd ohmsches Verhalten. Bei sehr kleinen Feldern zeigen dünnere Schichten tendenziell etwas geringere Verluste als die dickeren Dünnschichten. Dieser Effekt verschwindet bei höheren Anregungsfeldern. Prinzipiell korreliert dieses Verhalten zu

Messungen der Kleinsignalkapazität an BST-Dünnschichten unter einer variablen Bias-Gleichspannung für verschiedene Probendicken [Bas97]. In der zitierten Arbeit finden die Autoren einen Anstieg der Dielektrizitätszahl mit wachsender Schichtdicke. Dieser Effekt verschwindet fast vollständig bei Erhöhung der überlagerten Gleichspannung. Die Autoren führen diesen Effekt auf eine Elektroden-Grenzflächenschicht in der Dünnschicht zurück. Aus den Meßergebnissen schließen die Autoren außerdem, daß die Grenzflächenschicht, genau wie der Bulk der Dünnschicht, nichtlineare Eigenschaften aufweisen muß.

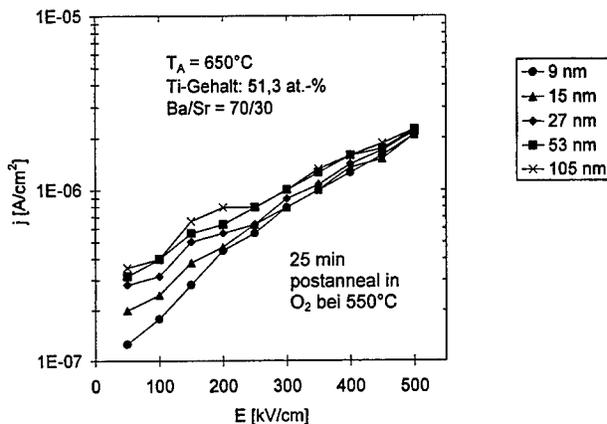


Abbildung 5-3 Feld- und Probendickenabhängigkeit der Entladerelaxationsströme für $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ bei 10 ms ($T=293\text{K}$).

Die stark ausgeprägte Korrelation zwischen der Kleinsignalpolarisierbarkeit im Frequenzbereich und den dielektrischen Verlusten im Zeitbereich läßt sich bei der Betrachtung der frequenzabhängigen Suszeptibilität aus Gleichung 2-39 zumindest mathematisch nachvollziehen, da die Kleinsignalpolarisierbarkeit über die Fouriertransformation mit der dielektrischen Antwortfunktion, d. h. der Stromantwort im Zeitbereich verknüpft ist.

5.1.5 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme

Ein typisches Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Bei extrem hohen Temperaturen sind erhöhte Werte des Leckstromes und ein frühes Einsetzen der Widerstandsdegradation zu beobachten. Bei den Entladerelaxationsmessungen äußert sich dieser Effekt in einem frühen Abfall der Entladekurven, der annähernd zeitgleich mit Erreichen des Leckstromplateaus bei den Laderelaxationskurven einsetzt.

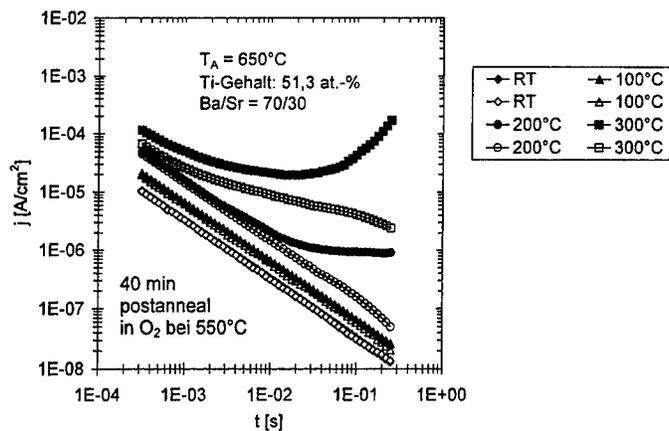


Abbildung 5-4 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme einer 54 nm dicken $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ -Probe; Anregungsspannung: 1,5 V. Lade- (ausgefüllte Symbole) und Entladeströme im Zeitbereich für Temperaturen von Raumtemperatur (RT) bis 300°C

5.1.6 Einfluß der Stöchiometrie auf die Relaxationsströme

Der Einfluß der Proben-Stöchiometrie auf die Höhe der Relaxationsverluste ist in Abbildung 5-5 für unterschiedliche BST-Proben gleicher Dicke dargestellt. Die verschiedenen Proben wurden bei identischen Abscheidungsbedingungen hergestellt. Der Titanüberschuß variiert im Bereich von 0 bis 7 at%. Man beobachtet, dargestellt für die Entladerelaxationsströme bei zwei verschiedenen Anregungsfeldern, einen leichten Abfall der Relaxationsströme mit wachsendem Titanüberschuß. Ähnliche Tendenzen werden für die Leckströme in diesen Schichten gefunden. Ein signifikanter Einfluß des Titangehalts auf die Steigung der Curie- von Schwidler-Ströme ist nicht festzustellen.

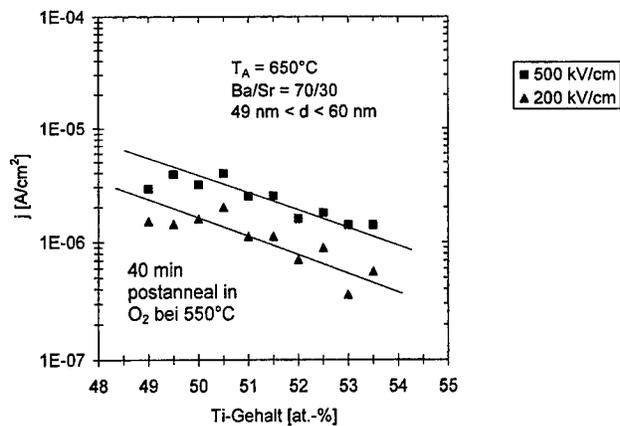


Abbildung 5-5 Stöchiometrieabhängigkeit der Entladerelaxationsströme für etwa 50-60 nm dicke $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Proben bei 10 ms. Dargestellt ist die Abhängigkeit der Ströme vom Titan-Gehalt der Proben für zwei verschiedene Messfelder ($T=295 \text{ K}$).

5.1.7 Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Relaxationsströme

Den Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Relaxationsverluste bei Raumtemperatur zeigt Abbildung 5-6. Dargestellt ist die Feldabhängigkeit der Entladerelaxationsströme für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ zu einer diskreten Zeit von 30 ms. Die Abscheidetemperatur variiert in einem Bereich von $561\text{-}615^\circ\text{C}$. Trotz dieser relativ geringen Temperaturdifferenz ist eine deutliche Abhängigkeit der Relaxationsströme von der Prozeßtemperatur über den gesamten untersuchten Feldbereich zu beobachten.

Arbeiten, die an naßchemisch hergestellten SrTiO_3 -Dünnschichten unter gleichen Gesichtspunkten durchgeführt wurden, zeigen diesen Trend allerdings nicht in dieser Deutlichkeit [Got95]. Aufgrund der etwas schlechteren Reproduzierbarkeit der naßchemisch hergestellten Schichten muß aber mit einer größeren Streuung der Meßergebnisse gerechnet werden.

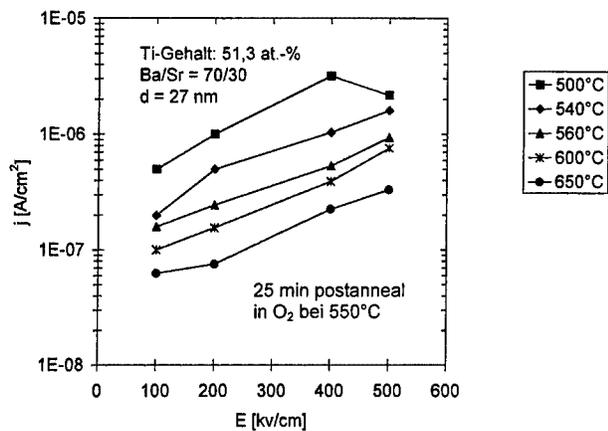


Abbildung 5-6 Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Relaxationsverluste für verschiedene Anregungsfelder bei Raumtemperatur, gemessen an 25 nm dicken $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ -Proben, Messung der Entladerelaxationsströme bei 30 ms.

5.2 Hochfrequenzuntersuchungen

5.2.1 Meßverfahren

Frequenzbereichsuntersuchungen, die innerhalb dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind im Frequenzbereich von 100 Hz bis 40 MHz mit einer Frequenzmeßbrücke HP4194A im Brückenverfahren durchgeführt worden. Für höhere Frequenzen bis 6 GHz stand ein Netzwerkanalysator HP 8753B zur Verfügung. Die Besonderheiten beider Meßverfahren werden nachfolgend kurz beschrieben.

5.2.2 Impedanzmessungen im Brückenverfahren

Viele Niederfrequenz-Impedanzmeßbrücken, die in heutiger Zeit kommerziell erhältlich sind, arbeiten nach einem Auto-Balancing-Verfahren. Dieses Funktionsprinzip liegt auch der Impedanzmeßbrücke zugrunde, die innerhalb dieser Arbeit verwendet wurde [Hon89]. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit einem Testsignal veränderlicher Frequenz und Amplitude beaufschlagt. Der Probe ist ein bereichsabhängiger Reihenwiderstand nachgeschaltet. Ein zusätzlicher Oszillator wird intern so eingestellt, daß der resultierende

Strom durch den internen Bereichswiderstand verschwindet. Das Oszillator-Signal wird mit dem anregenden Signal moduliert und nach Betrag und Phase aufgelöst. Vorteil dieses Verfahrens ist eine hohe Genauigkeit über einen ausgedehnten Frequenzbereich. Diese Meßmethode ist allerdings für sehr hohe Frequenzen nicht geeignet [Hon89].

5.2.3 Impedanzmessungen im GHz-Bereich

Zur Hochfrequenzcharakterisierung der Proben wird ein Netzwerkanalysator HP 8753B verwendet, der mit einem S-Parameter Test-Set ausgestattet ist. Der Signalfluß in einem Mehrtor ist am Beispiel eines LTI-Zweiters in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Reflexions- bzw. Übertragungsfaktoren S_{mn} sind als komplexes Verhältnis zwischen rücklaufender und hinlaufender Leistungswelle an Tor n bzw. als Verhältnis zwischen nach Tor m durchlaufender und an Tor n ankommender Leistung definiert [Zin90].

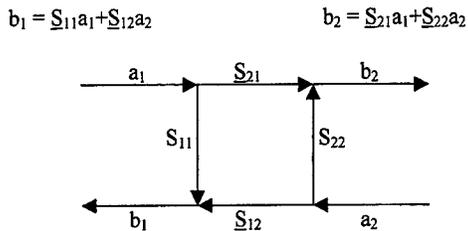


Abbildung 5-7 Signalfluß in einem linearen, zeitinvarianten Zweitor.

Die Tore $1 \neq n$ sind dabei mit dem Wellenwiderstand der Leitung abzuschließen. Da Hochfrequenzuntersuchungen innerhalb dieser Arbeit ausschließlich an kapazitiven Strukturen durchgeführt wurden, sind die Transmissionskoeffizienten \underline{S}_{21} bzw. \underline{S}_{12} in diesem Fall nicht relevant. Die an Tor 1 einlaufende Leistung kann das Netzwerk aufgrund des fehlenden zweiten Tores folglich nur wieder über Tor 1 verlassen. Für den Fall verlustloser Zuleitungen mit dem Wellenwiderstand Z_0 entspricht der gemessene Eingangsfaktor \underline{S}_{11} des Netzwerkes gerade dem Reflexionsfaktor $\underline{\Gamma}$ einer mit einer komplexen Impedanz \underline{Z}_S abgeschlossenen Leitung.

$$\underline{S}_{11} = \underline{\Gamma} = \frac{\underline{Z}_S - Z_0}{\underline{Z}_S + Z_0} \quad (5-1)$$

Die frequenzabhängige komplexe Impedanz der Probe läßt sich somit aus der nachfolgenden Gleichung bestimmen:

$$\underline{Z}_s = Z_0 \frac{1 + \underline{S}_{11}}{1 - \underline{S}_{11}} \quad (5-2)$$

Zur Berechnung der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahl bzw. des frequenzabhängigen Verlustfaktors wird die komplexe Impedanz \underline{Z}_s anschließend in Real- und Imaginärteil zerlegt.

5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen, die in den vergangenen Kapiteln präsentiert wurden, zeigten, daß Zeitbereichsmessungen grundlegend für die spätere Anwendung von Dünnschichtmaterialien in Halbleiterspeichern sind. Die gewonnenen Ergebnisse lassen allerdings auch erkennen, daß Zeitbereichs-Meßverfahren ihre Grenzen aufweisen, speziell, wenn Meßdaten im Nanosekunden-Bereich aufgenommen werden. Die Gefahr von Meßfehlern ist in diesem Zeitbereich, wie in Abschnitt 2.4 bereits beschrieben, besonders groß.

Um Materialeigenschaften zu sehr viel kürzeren Zeiten zu charakterisieren, sind aus dem beschriebenen Grund ergänzend Frequenzbereichsmeßverfahren anzuwenden. Eine Übertragung von Meßergebnissen aus dem Frequenz- in den Zeitbereich ist allerdings nur dann möglich, wenn die vorliegenden Systeme linear- und zeitinvariant sind.

Vernachlässigt man bei den vorliegenden Materialien den Einfluß von Alterung, so ist die Zeitinvarianz für die vorliegenden Systeme erfüllt. Ein Nachweis für die Zeitinvarianz ist aber auch dadurch gegeben, daß die zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommenen Relaxationsströme Stetigkeit im gesamten untersuchten Zeitbereich zeigen. Linearität kann speziell bei einer Kleinsignalaussteuerung für die vorliegenden Materialien angenommen werden.

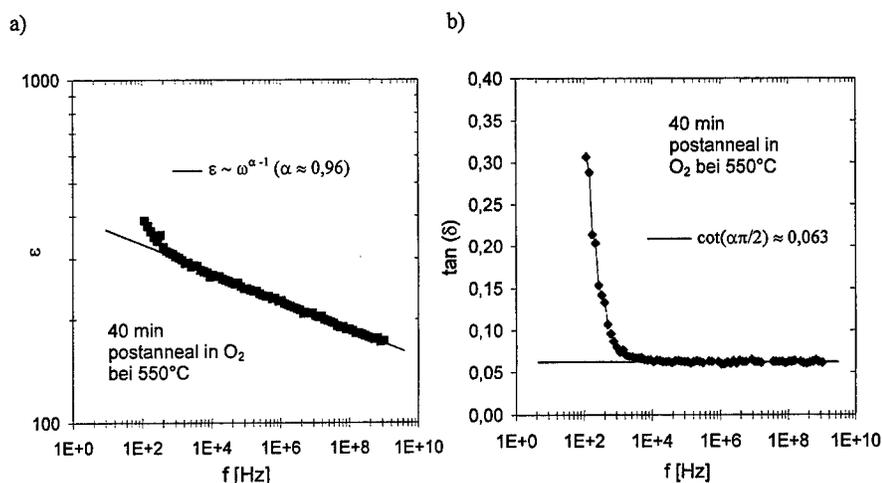


Abbildung 5-8 Frequenzabhängigkeit der Kleinsignalimpedanz einer 180 nm dicken (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschicht;

- a) Realteil der Dielektrizitätszahl in doppelt logarithmischer Darstellung.
 b) Messung des Verlustfaktors über der Frequenz.

Abbildung 5-8 zeigt ein typisches Beispiel einer Impedanzmessung im Frequenzbereich an einer naßchemisch hergestellten (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschicht bei Raumtemperatur. In Abbildung 5-8a) ist der Verlauf des Realteils der Dielektrizitätszahl im doppelt-logarithmischen Maßstab dargestellt. Abbildung 5-8b) zeigt die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors im halb-logarithmischen Maßstab. Die Frequenzbereichsdaten sind mit zwei verschiedenen Meßverfahren gemessen (Abschnitt 5.2). Der Frequenzbereich von 100 Hz bis 40 MHz ist mit der Frequenzmeßbrücke HP4194A aufgenommen. Messungen zu höheren Frequenzen wurden, wie in Abschnitt 5.2 ausführlich beschrieben, mit einem Netzwerkanalysator durchgeführt. Man erkennt sowohl für den Verlauf des Realteils der Dielektrizitätszahl als auch für den Verlauf des Verlustfaktors, daß beide Meßkurven stetig ineinander übergehen.

Betrachtet man die Frequenzabhängigkeit der Permittivität in Abbildung 5-8a), so findet man eine nahezu konstante Dispersion bis in den GHz-Bereich. Der Anstieg der Permittivität zu niedrigen Frequenzen läßt sich auf eine erhöhte Gleichstromleitfähigkeit zurückführen. Dieses Frequenzverhalten der Dielektrizitätszahl ist bei einer Curie- von Schweidler-Relaxation, wie auch aus Gleichung 2-39 ersichtlich, zu erwarten. Aus der Dispersion der frequenzabhängigen Permittivität läßt sich nach Gleichung 2-39 und 2-40 der konstante Verlauf des Verlustfaktors berechnen. Dieser ist zusammen mit der gemessenen Kurve in Abbildung 5-8b) dargestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch zu erwartenden und

den gemessenen Verlusten, obwohl auch hier zu niedrigen Frequenzen wiederum eine Abweichung vom konstanten Verlauf aufgrund erhöhter Leitfähigkeit festzustellen ist, die sich in einem hyperbolischen Anstieg des Verlustfaktors bemerkbar macht (siehe auch Gleichung 2-30). Der erhöhte Beitrag zur Gleichstromleitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen läßt sich auf die Verwendung von Gold-Topielektroden in dem vorliegenden Beispiel zurückführen, welches durch die geringere Austrittsarbeit bekanntlich zu höheren Leckströmen führt als dies bei der Verwendung von Platin als Topielektrodenmaterial erwartet wird [Die96]. Ein Einsatz von Platin als Topielektrodenmaterial hat neben einer höheren Leitfähigkeit allerdings den Nachteil, daß sich diese nicht naßchemisch strukturieren läßt. Messungen an einkristallinem SrTiO_3 im Frequenzbereich von 50 Hz bis 100 kHz bei Raumtemperatur zeigen, vergleichbar zu den hier dargestellten Ergebnissen, keine Frequenzabhängigkeit der Verluste [Lin53]. Der Autor fand im untersuchten Frequenzbereich einen konstanten Verlustfaktor mit $\tan\delta = 2,5 \cdot 10^{-4}$. Als Ursache für die frequenzabhängigen Verluste werden in der zitierten Arbeit Raumladungs-Effekte im Einkristall und an den Elektrodengrenzflächen angeführt.

Frequenzabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit

In Abschnitt 2.4 wurde erwähnt, daß in der Literatur im Bereich der Halbleiter oder der Polymere bei der Charakterisierung der frequenzabhängigen Probenimpedanz häufig die elektrische Größe der Wechselstromleitfähigkeit zu finden ist. Für die folgenden Untersuchungen wird nur der Realteil der komplexen Wechselstromleitfähigkeit betrachtet, den man nach Gleichung 3-30 aus dem Produkt der Kreisfrequenz ω , der elektrischen Feldkonstante und dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante berechnet. Die Wechselstromleitfähigkeit ist folglich ein Maß für die Verluste im Frequenzbereich. Wie in Gleichung 2-41 bereits gezeigt, erwartet man bei doppelt-logarithmischer Auftragung der Wechselstromleitfähigkeit über der Frequenz bei einem Curie- von Schweidler-Verhalten, ebenso wie bei den transienten Stromantworten im Zeitbereich, eine Gerade mit der Steigung α . Dies ist durch die Fouriertransformation der Stromdichte aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich nach Gleichung 2-38 begründet.

Abbildung 5-8a) gibt ein typisches Beispiel für die Frequenzabhängigkeit des Realteils der Wechselstromleitfähigkeit bei Raumtemperatur für eine $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschicht. Man erkennt, daß die Wechselstromleitfähigkeit in der vorliegenden Auftragung über einen weiten Frequenzbereich lineares Verhalten aufweist. Die ermittelte Steigung von 0,98 korreliert sehr gut zu der Steigung, die in Abbildung 5-8a) aus dem korrespondierenden Verlauf der Dielektrizitätskonstanten bestimmt wurde. Die Abweichung der Meßkurve von einem linearen Verhalten zu niedrigen Frequenzen ist wiederum auf den Einfluß der Gleichstromleitfähigkeit zurückzuführen, die sich theoretisch bei der Frequenz Null auf der Ordinate ablesen läßt.

Die Temperaturabhängigkeit des Realteils der Wechselstromleitfähigkeit für verschiedene Frequenzen ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Die Wechselstromleitfähigkeit wurde für diskrete Frequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur in einer Arrheniusdarstellung aufgetragen. Man erkennt im betrachteten Temperaturbereich eine ähnlich schwache Aktivierung, wie sie für die Temperaturabhängigkeit der Entladerelaxationsströme im gleichen Temperaturbereich gefunden wurde. Messungen bei höheren Temperaturen waren aufgrund der Temperaturspezifikation der Hochfrequenzastköpfe nicht möglich. Betrachtet man in Abbildung 5-9b) die Temperaturabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit speziell zu niedrigeren Frequenzen, so erkennt man im Bereich von 310 K ein deutliches Maximum der Verluste, welches zu höheren Meßfrequenzen verschwindet. Die genaue Ursache dafür ist noch ungeklärt. Für BaTiO₃-Keramiken erwartet man allerdings im Bereich von 278 K eine Änderung der Kristallstruktur von orthorhombisch nach tetragonal, was ein Ansteigen der Frequenzbereichsverluste erklären könnte.

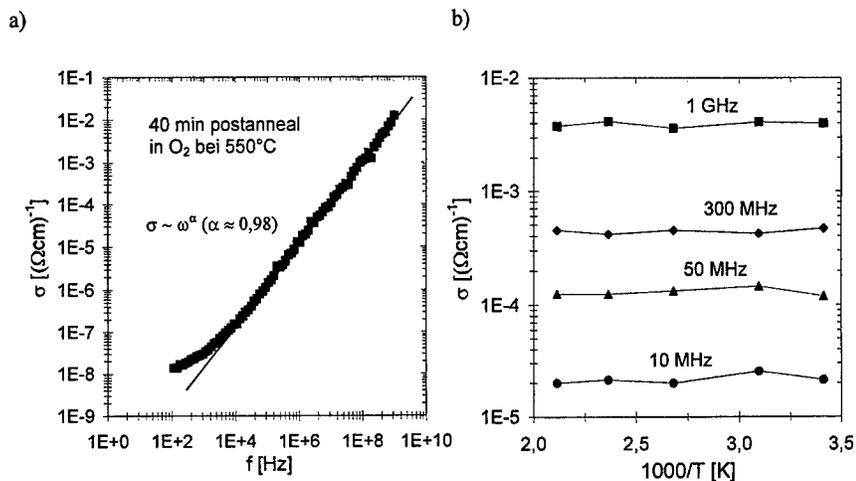


Abbildung 5-9 a) Frequenzabhängigkeit des Realteils der Wechselstromleitfähigkeit einer 180 nm dicken (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschicht bei Raumtemperatur.
b) Wechselstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (Arrheniusdarstellung für verschiedene Frequenzen).

5.3 Diskussion

5.3.1 Ursachen für die Curie- von Schweidler-Ströme

Die Meßergebnisse in den vorangegangenen Kapiteln haben gezeigt, daß die gefundenen Relaxationsphänomene aufgrund der im Vergleich zu Einkristallen hohen Verlustwerte hauptsächlich auf extrinsische Verlustmechanismen im Material zurückzuführen sind. Intrinsische Verluste durch Phononenprozesse tragen sicherlich zu den Gesamtverlusten bei, werden aber durch Relaxationsverluste, die um einige Größenordnungen über den theoretisch zu erwartenden intrinsischen Verlustwerten liegen, bei weitem überdeckt [Tag]. Diese Aussage wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, daß die bei anderen Arbeiten im Frequenzbereich bestimmten Verluste im Gegensatz zu Phononenprozessen keine Frequenzabhängigkeit aufweisen und im unteren Temperaturbereich sogar nahezu temperaturunabhängig sind.

Obwohl Verluste durch 1-Phononen-Prozesse bei Wechselwirkung mit Gitterfehlstellen keine Temperaturabhängigkeit zeigen, weisen diese jedoch ausgeprägte Frequenzabhängigkeiten auf (Abschnitt 2.3.2) [Sch98]. Mit steigender Frequenz steigt der Imaginäranteil der Dielektrizitätszahl zum Teil mit einer höheren Potenz der Frequenz an. Es wurde aber bei den Dünnschichtmaterialien allgemein festgestellt, daß der Imaginärteil der Dielektrizitätszahl im untersuchten Frequenzbereich mit wachsender Frequenz sinkt. Aus dem Temperatur- und Frequenzverhalten der Verluste in dielektrischen Dünnschichten läßt sich somit schließen, daß Verluste durch Wechselwirkung mit dem Phononensystem eine untergeordnete Rolle spielen.

In Tabelle 2-1 wurden tabellarisch mögliche Mechanismen aufgelistet, die als Ursache für die hier gefundenen Relaxationsphänomene denkbar sind. Jeder dieser Mechanismen weist ganz spezielle Feld-, Probendicken-, Elektrodenmaterial-, Temperatur- und Zeitabhängigkeiten auf, was sich im folgenden bei der Interpretation der Meßergebnisse als sehr hilfreich erweist.

Betrachtet man die experimentellen Ergebnisse von Schumacher, so zeigen die Relaxationsströme lediglich eine schwache Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial, selbst wenn man zusätzlich die unterschiedlichen Abscheideverfahren bei den untersuchten Elektrodenmaterialien berücksichtigt [Sch95]. Relaxationsprozesse, die auf Elektrodengrenzflächen-Phänomene zurückzuführen sind, basieren in der Regel auf einer Ladungsinjektion in das Material gefolgt vom Aufbau eines inneren Feldes, welches einem weiteren Injektionsprozeß entgegenwirkt. Man erwartet bei diesen Mechanismen, wie speziell bei Leckstromerscheinungen für den Fall einer Schottky-Emission bereits nachgewiesen [Die95], einen exponentiellen Zusammenhang zwischen den beobachteten Strömen und der Austrittsarbeit des verwendeten Elektrodenmetalles. Findet bei diesem Prozeß zusätzlich noch

ein Trapping von Ladungsträgern statt, so würde man, wie auch in Tabelle 2-1 ersichtlich, erwarten, daß Entladerelaxationsströme betragsmäßig viel kleiner sind als Laderelaxationsströme, da ein Ladungsausgleich der getrappten Ladungsträger bei Kurzschluß der Probe nicht nur über die Elektroden, sondern auch über den Bulk der Dünnschicht zu erwarten ist.

Ein Tunnelprozeß durch die Elektrodengrenzflächen-Barriere scheidet aufgrund seiner starken Elektrodenmaterialabhängigkeit und seiner Temperaturunabhängigkeit als Ursache für die gefundene Curie- von Schweidler-Relaxation ebenfalls aus.

Wie aus der in Abschnitt 5.1 gefundenen Probendickenunabhängigkeit der Ströme bei konstantem Feld, der Dotierungs- [Sch98] und Stöchiometrieabhängigkeit und der hohen Sensibilität der Relaxationsströme bezüglich der Abscheidemethode geschlossen werden kann, sind die hier vorliegenden Phänomene auf Bulkeffekte in der Dünnschicht zurückzuführen. Anhand der Schichtdickenabhängigkeit und der Gleichheit der Lade- und Entladerelaxationsströme kann nach Kliem geschlossen werden, daß die vorliegenden Phänomene nicht auf einen Injektionsprozeß sondern auf eine reine Volumenpolarisation im Material zurückzuführen sind [Kli83]. Schließt man alle Mechanismen aus Tabelle 2-1, die eine starke Elektrodenmaterialabhängigkeit zeigen, als Ursache für die Relaxationen aus, so verbleiben lediglich Dipolorientierung und Hopping als physikalische Erklärung für das Curie- von Schweidler-Verhalten der transienten Ströme. Die Tatsache, daß dieses Verhalten für unterschiedliche Dünnschichtmaterialien gefunden wird [Sch98], führt zu der Annahme, daß das Curie- von Schweidler-Verhalten materialunabhängig auf eine globale Unordnung in den Dünnschichten zurückzuführen ist. Dies wird gestützt durch die Tatsache, daß in perfekten Einkristallen, die eine extrem geringe Defektdichte aufweisen, keine vergleichbaren Phänomene gefunden werden.

Die Ursache für die beschriebene Unordnung ist die im Vergleich zu Keramiken niedrigere Kristallisationstemperatur für die Dünnschichten, bei denen sich ausgedehnte Defektzustände ausbilden. Unter dieser Voraussetzung würde man sogar bei Keramiken ein Curie- von Schweidler-Verhalten bei einem gewissen „Grad von Unordnung“ erwarten. In der Literatur wird über Experimente an SrTiO_3 -Keramiken berichtet, in denen dieses Verhalten über einen ausgedehnten Zeitbereich gefunden wird [Ste92]. Im allgemeinen wird die Curie- von Schweidler-Relaxation bei Keramiken jedoch vorwiegend von einer Maxwell-Wagner-Relaxation überdeckt [Vol94] [Vol96].

Betrachtet man die Phänomene der Dipolorientierung und des Hopping etwas näher, so erkennt man, daß sich diese Mechanismen meßtechnisch nicht voneinander trennen lassen. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, daß in Perowskiten keine frei beweglichen Dipole im klassischen Sinn anzutreffen sind. Dipole können sich jedoch zwischen lokalisierten, ionisierten Akzeptor- und Donator-Verunreinigungen ausbilden und bei

Anlegen eines äußeren Feldes durch Elektronen- oder Löcherhopping umorientieren. Der Prozeß des Hoppings erfolgt unterstützt durch Ein- oder Mehr-Phononenprozesse unter Wechselwirkung mit dem Kristallgitter. In Abbildung 5-10 ist dieses Phänomen anhand eines Elektronenhoppings zwischen zwei Akzeptoren (A^- , A) illustriert. Eine vergleichbare Situation ergibt sich für einen Hopping-Prozeß zwischen ionisierten Donatoren (D , D^+).

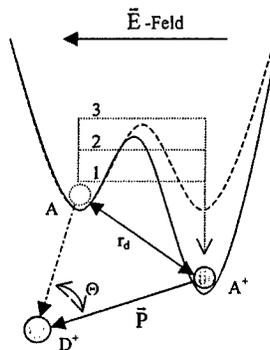


Abbildung 5-10 Veranschaulichung der Dipolausrichtung bei Anlegen eines äußeren Feldes durch Hopping von Elektronen zwischen zwei benachbarten Akzeptorzuständen;

- 1) Tunnelprozeß (1-Phononen-unterstützt).
- 2) Tunneln nach Aktivierung (Mehr-Phononen-unterstützt).
- 3) Thermische Aktivierung über die Barriere (Mehr-Phononen-Prozeß).

Die Anzahl solcher lokalisierter Energiezustände steigt mit sinkender Kristallinität eines Materials und wird bei amorphen Materialien maximal. Es ist bekannt, daß solche Akzeptor- und Donatorverunreinigungen zu verschmierten Energieniveaus bei Keramiken speziell an Korngrenzen führen [Was95].

Die Existenz von Dipolen aus ionisierten Akzeptoren und Donatoren alleine erklärt allerdings noch nicht das Auftreten von Relaxationserscheinungen. Es wäre lediglich eine Hochfrequenz-Resonanz zu erwarten. Relaxationserscheinungen können nur dadurch erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Ionisation eines Donators durch Abgabe eines Elektrons an einen benachbarten Akzeptor ein weiteres Elektronen-Hopping zwischen einem neutralen und dem zuvor ionisierten Donator nach sich zieht. Dies hätte ein Löcher-Hopping zwischen einzelnen Donatoren zur Folge. Analog läßt sich der Prozeß für ein Elektronenhopping zwischen ionisierten Akzeptoren beschreiben (Abbildung 5-10). Aufgrund der sehr hohen

coulombschen Anziehungskräfte zwischen ionisierten Akzeptoren und Donatoren beschränkt sich ein Löcher- bzw. Elektronen-Hopping nur auf die nächsten Nachbarzustände.

Häufig wird ein Hopping-Prozeß als Erklärung für den reinen Ladungstransport in amphoteren Werkstoffen, die sowohl n- als auch p-Leitung zeigen können, herangezogen [Was94]. Allerdings ist einsehbar, daß eine Vielzahl von eingeschränkten Übergängen existiert, bei denen sich Ladungsträger lediglich über einige wenige lokalisierte Zustände bewegen, um dann einen Zustand längerer Aufenthaltsdauer oder schwierigerem Transfers einzunehmen. Diese Ladungsträger tragen somit nicht zu einem reinen Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden der Probe bei.

5.3.2 Einfluß der Herstellungsmethode auf die Relaxationsströme

Innerhalb dieser Arbeit wurde gezeigt, daß sich das Curie- von Schweidler-Verhalten der Relaxationsströme modellhaft über eine breite Verteilung von Debye-Relaxationen beschreiben läßt. Diese breite Verteilung von Relaxationszeiten läßt sich im Hopping-Modell durch eine Verteilung von Hopping-Distanzen oder -Energien sehr gut erklären. Für dieses Modell benötigt man Zustände im verbotenen Band, wie sie z. B. durch verschmierte Bandkanten, Akzeptor- und Donatorniveaus oder durch Zustände in der Nähe der Fermi-Energie gebildet werden. Bei Keramiken wird angenommen, daß solche verschmierten Energiezustände aufgrund der Unterbrechung der Periodizität des Gitters an den Korngrenzen existieren. Die genaue energetische Verteilung dieser Zustände ist zur Zeit jedoch noch unbekannt [Was94]. Es ist folglich einzusehen, daß Dünnschichten, die nach dem MOCVD-Verfahren abgeschieden wurden, aufgrund der höheren Kristallinität weniger Zustände in der Bandlücke aufweisen und somit geringere Relaxationsströme zeigen als beispielsweise naßchemisch abgeschiedene Dünnschichten.

5.3.3 Abhängigkeit der Relaxationsströme von der Abscheidetemperatur

Arbeiten von Chittick an amorphem Germanium haben gezeigt, daß ein Temperatur-Annealing den Realteil der Wechselstromleitfähigkeit, der ebenfalls auf einen Hopping-Prozeß zurückgeführt wird, maßgeblich vermindert [Chi70]. Die gleiche Tendenz wird auch für die Relaxationsströme der MOCVD-BST-Proben gefunden.

Es ist deutlich zu beobachten, daß Relaxationsströme mit wachsender Abscheidetemperatur sinken. Mott und Davis erklären dieses Phänomen über eine Verminderung von Zustandsdichten in der Nähe des Fermi-Niveaus und an den Bandkanten bedingt durch das Hoch-Temperatur-Annealing, wie in Abbildung 5-11 illustriert [Mot71]. Dies erklärt zusätzlich, daß Curie- von Schweidler-Ströme in Keramiken aufgrund der höheren Kristallisationstemperaturen eine untergeordnete Rolle spielen.

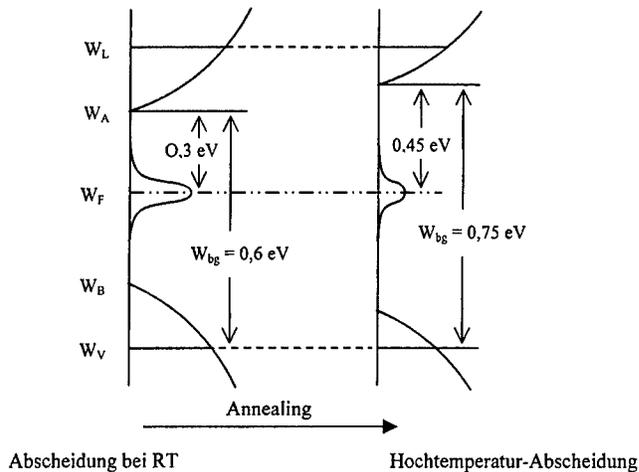


Abbildung 5-11 Einfluß von Hochtemperatur-Anneal auf die Zustandsdichten im verbotenen Band am Beispiel von amorphen Germanium mit Leitungsbandkante W_L , Valenzbandkante W_V , Fermi-Niveau W_F und den verschmierten Bandkanten W_A bzw. W_B [Mo71].

5.3.4 Dotierungs- und Stöchiometrieabhängigkeit der Relaxationsströme

Ein weiteres Indiz für das Auftreten eines Hopping-Prozesses durch verschmierte Energieniveaus an der Korngrenze sind die durchgeführten Dotierungs- und Stöchiometrie-Untersuchungen. Der Einfluß der Mangan-Dotierung sowie des Titanüberschusses auf die Größenordnung der Relaxationsströme läßt sich durch eine Segregation an den Korngrenzen erklären, wie sie auch im Fall von Mangan in BaTiO_3 -Keramiken gefunden wird [Chi90]. Die Existenz der Segregation wurde in Dünnschichten bisher allerdings noch nicht nachgewiesen.

Es wird vermutet, daß Titan auf Zwischengitterplätzen an der Korngrenze anzutreffen ist und donatorartigen Charakter aufweist [Chi90a] [Chi90b]. Dies bedingt folglich eine Erhöhung der positiven Interface-Ladung und somit eine Reduktion der Korngrenzleitfähigkeit [Chi90c]. Es wird, wie in Abbildung 5-5 auch ersichtlich, erwartet, daß Relaxationsverluste mit wachsendem Titanüberschuß abnehmen. Mangan als Akzeptor würde nach obiger Argumentation einen Abbau der Korngrenzbarriere und ein Ansteigen der Relaxationsströme hervorrufen [Hag81].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den morphologischen und elektrischen Eigenschaften dünner (Ba,Sr)TiO₃-Schichten, die mittels MOCVD-Verfahren (metalorganic chemical vapor deposition) aus der Gasphase abgeschieden wurden. Im Rahmen der für den zukünftigen Einsatz als high- ϵ -Material applikationsnahen Untersuchungen werden Einflußgrößen wie zum Beispiel Feld und Temperatur, Schichtdicke, Stöchiometrie, Elektrodenmaterial sowie Herstellungsbedingungen diskutiert. Einen wesentlichen Schwerpunkt im Hinblick auf die Verwendung von (Ba,Sr)TiO₃ als Dielektrikum in zukünftigen Halbleiterspeichern bildet die Beschreibung des Curie- von Schweidler-Verhaltens transienter Relaxationsströme im Kurzzeitbereich und die Diskussion zugrunde liegender physikalischer Mechanismen. Hochfrequenzuntersuchungen runden die Untersuchungen zur dielektrischen Relaxation ab.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Prozeßentwicklung, elektrische und morphologische Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein MOCVD-Prozeß für die Herstellung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten (Ba/Sr = 70/30) auf Platin mit TiN-Barriere entwickelt. Sehr gute elektrische Eigenschaften hinsichtlich des Leckstromverhaltens sowie der spezifischen Kapazität können bei Abscheidetemperaturen von über 580°C beobachtet werden. Dabei erweist sich ein Titan-Gehalt von 51-52% im Mischkristallsystem als optimal. Die (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten verlieren mit sinkender Abscheidetemperatur an Kristallinität. Bei etwa 550°C liegt nur mehr eine amorphe Schicht vor. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die Abnahme der spezifischen Kapazität hin zu tiefen Abscheidetemperaturen darauf zurückzuführen. Im besten Fall können Kapazitätswerte in der Größenordnung von beispielsweise 60 fF/ μm^2 bei 50 nm dicken (Ba,Sr)TiO₃-Schichten sowie 85 fF/ μm^2 bei sehr dünnen Filmen (8 nm) beobachtet werden ($T_A = 650^\circ\text{C}$). Die bei tiefen Temperaturen (über 560°C) abgeschiedenen (Ba,Sr)TiO₃-Schichten zeigen auch bei sehr dünnen Proben (8 nm) sehr niedrige Leckstromwerte in der Größenordnung von 10^{-8} A/cm². Eine thermische Behandlung nach Aufbringung der Top-Elektrode in Sauerstoff-Atmosphäre ist dabei von wesentlicher Bedeutung für die Reduktion

der Leckstromwerte. Die Ergebnisse lassen auf eine Wechselwirkung zwischen der Abscheidetemperatur, Stöchiometrie, Schichtdicke und Nachtemperung schließen.

Eine weitere Optimierung der elektrischen Eigenschaften könnte durch eine Optimierung des Substratmaterials, welches einen großen Einfluß auf die (Ba,Sr)TiO₃-Morphologie hat, erfolgen. Darüber hinaus sollte sich ein anderes Verfahren (z. B. Sputtern) beim Aufbringen der Platin-Top-Elektrode als Verbesserung hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften erweisen. Gezielte Reinigungsschritte dürften ebenfalls von Vorteil sein.

Um den Anforderungen der immer kleiner werden Abmessungen zukünftiger Speicherzellen gerecht zu werden, muß neben der Verbesserung der individuellen Schichteigenschaften oder der Einführung neuer Materialien auch weiterhin die Option der Strukturierung in die dritte Dimension zur Vergrößerung der Kondensatorfläche in Betracht gezogen werden. Für diesen Zweck sind physikalische Herstellungsverfahren für die Dünnschichten wie Sputterprozesse aufgrund der schlechten Kantenbedeckung bei grösserem Aspektverhältnis weniger geeignet.

Es wird gezeigt, daß die Abscheidung der Platin-Elektroden aus chemischen bzw. physikalischen Gesichtspunkten prinzipiell mittels MOCVD-Verfahren möglich ist. Die Materialeigenschaften des aus der Gasphase abgeschiedenem Platins sind ähnlich denen des im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen meist verwendeten gesputtertem Platins. Schichtwiderstand und Oberflächenrauigkeit beispielsweise unterscheiden sich kaum. Die gute Kantenbedeckung des MOCVD-Platins wird verifiziert. Um die letztendliche Eignung des MOCVD-Platins als Elektrodenmaterial zu gewährleisten müssen allerdings noch die elektrischen Untersuchungen an strukturierten Proben durchgeführt werden.

- Untersuchungen zur dielektrischen Relaxation

Die experimentellen Untersuchungen zur Relaxation zeigen, daß Relaxationsströme in (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten nicht durch Elektrodengrenzflächen, sondern durch Bulk-Effekte bestimmt werden. Die Tatsache, daß das Curie- von Schweidler-Verhalten der transienten Ströme für eine Vielzahl von Dünnschichtmaterialien charakteristisch ist, legt nahe, daß die beobachteten Phänomene auf eine globale Unordnung in den untersuchten Dünnschichten zurückzuführen sind.

Aus der gefundenen Feld- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationsströme, sowie insbesondere aus der starken Abhängigkeit vom Abscheidungsverfahren und der Abscheidetemperatur, kann geschlossen werden, daß Verunreinigungen und mangelnde Kristallinität eine zentrale Rolle spielen. Ein Vergleich mit Relaxationserscheinungen in amorphen und stark verunreinigten, einkristallinen Materialien unter Berücksichtigung dort gefundener Temperaturabhängigkeiten legt einen Hopping-Prozeß als Ursache für die beobachteten Relaxationsströme nahe.

Es wird ein Modell beschrieben, in dem Hopping mit sehr großer Wahrscheinlichkeit an Korngrenzen durch Zustandsdichten im verbotenen Band, durch verschmierte Akzeptor- und Donatorniveaus, durch verschmierte Bandkanten und durch Zustände in der Nähe der Fermie-Energie stattfindet. Die unterschiedlichen Temperaturaktivierungen für die Relaxationsströme können über zwei Mechanismen erklärt werden:

Im unteren Temperaturbereich findet Hopping zwischen lokalisierten Zuständen in der Nähe der Fermi-Energie statt. Ladungsträger können über einen Hopping-Prozeß energetisch niedrigere, bzw. thermisch unterstützt, energetisch höhere Zustände besetzen.

Mit steigender Temperatur werden lokalisierte Zustände in der Nähe der Leitungsband- bzw. Valenzbandkante besetzt. Der Wechsel zwischen lokalisierten Zuständen erfolgt durch Löcher- bzw. Elektronenhopping *über* Potentialbarrieren. Anhand der gefundenen Dotierungs- und Stöchiometrieabhängigkeit kann geschlossen werden, daß Hopping in Zuständen nahe der Valenzbandkante stattfindet.

Hochfrequenzuntersuchungen an den paraelektrischen Dünnschichten zeigen eine konstante Dispersion der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahl und einen konstanten Verlauf des Verlustwinkels bis 1 GHz. Es wird daher erwartet, daß das Curie- von Schwidler-Verhalten der Relaxationsströme im Zeitbereich bis unterhalb einer Nanosekunde seine Gültigkeit behält. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich zeigen eine vernachlässigbare Temperaturaktivierung im untersuchten Temperaturbereich von 20-200°C.

Relaxationsströme können durch die Wahl eines geeigneten Abscheideverfahrens in keramischen Dünnschichten maßgeblich verringert werden. Über den Einsatz von Dotierung und Stöchiometrievariation sind Relaxationsverluste zusätzlich beeinflussbar. Diese Arbeit hat gezeigt, daß der praktischen Anwendung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten, die nach dem MOCVD-Verfahren abgeschieden wurden, als Dielektrika in zukünftigen Halbleiterspeichern von Seiten der dielektrischen Verluste nichts entgegensteht.

Detaillierte Informationen über die Lage und Art der Zustandsdichten im verbotenen Band würden aber zu einem weiteren Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse beitragen. Dabei spielen Dotierungen und die Variation der Abscheidetemperatur auch zukünftig eine maßgebliche Rolle.

Literaturverzeichnis

- [Abe92] K. Abe und S. Komatsu. Epitaxial Growth of SrTiO₃ Films on Pt Electrodes and their Electrical Properties. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2985-2988 (1992).
- [Abe95] K. Abe und S. Komatsu. Ferroelectric Properties in Epitaxially Grown Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Thin Films. *J. Appl. Phys.*, **77** (12), 6461-6465 (1995).
- [Ant94] W. Antpöhler, G.W. Dietz, M. Klee und R. Waser. Electrode Influence on the Charge Transport Properties of SrTiO₃ Thin Films. *Proceedings of the Electroceramics IV, Aachen, ISBN 3-86073-287-0, 1, 169-172* (1994).
- [Ari94] K. Arita, E. Fujii, Y. Shimada, Y. Uemoto, T. Nasu, A. Inoue, A. Matsuda, T. Otsuki und N. Suzuoka. Si LSI Process Technology for Integrating Ferroelectric Capacitors. *J. Appl. Phys.* **33**, 5397-5399 (1994).
- [Arl83] G. Arlt und H. Peusens. Dielectric Constant of BaTiO₃ Ceramics. *Ferroelectrics* **48**, 213-224 (1983).
- [Arl85] G. Arlt, D. Hennings und G. de With. Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics. *J. Appl. Phys.* **58**, 1619 (1985).
- [Arl88] G. Arlt und H. Neumann. Internal Bias in Ferroelectric Ceramics: Origin and Time Dependence. *Ferroelectrics* **87**, 109-120 (1988).
- [Arl89] G. Arlt. *Werkstoffe der Elektrotechnik. Vorlesungsskript zur Vorlesung an der RWTH-Aachen*, (1989).
- [Auc98] O. Auciello, C.M. Foster und R. Ramesh. Processing Technologies for Ferroelectric Thin-Films and Heterostructures. *Annual Review of Materials Science* **28**, 501-531 (1998).
- [Bai90] T. Baiatu, R. Waser und K.-H. Härdtl. DC Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, a Model of the Mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1663-1673 (1990).
- [Ban99] J.D. Baniecki, R.B. Laibowitz, T.M. Shaw, P.R. Duncombe, D.E. Kotecki, H. Shen, J. Lian und Q.Y. Ma. Nonlinear Dielectric Relaxation of Mn Doped Polycrystalline (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films over the Temperature Range of 4.2-473 K. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 23-28 (1999).
- [Bas] C. Basceri, S.K. Streiffer, A.I. Kingon, S. Bilodeau, R. Carl, P.C. Van-Buskirk, S.R. Summerfelt, P. McIntyre und R. Waser. Leakage Currents in CVD (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films. *Mat. Res. Soc. Symp.*.

- [Bas96] C. Basceri, M.A. Wells, S.K. Streiffer, A.I. Kingon, S. Bilodeau, R. Carl, P.C. van Buskirk, S.R. Summerfelt und P. McIntyre. Resistance Degradation of CVD (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films for DRAMs and Integrated Decoupling Capacitors. ISAF 96 (1996).
- [Bas97] C. Basceri, S.K. Streiffer, A.I. Kingon und R. Waser. The Dielectric Response as a Function of Temperature and Film Thickness of Fiber-Textured (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Grown by Chemical Vapor Deposition. J. Appl. Phys. **82**, 2497-2504 (1997).
- [Bei98] G. Beitel, E. Fritsch, H. Wemdt. Interner Bericht. Infineon Technologies AG (1998).
- [Bha93] P. Bhattacharya, T. Komeda, K. Park und Y. Nishioka. Comparative Study of Amorphous and Crystalline (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Deposited by Laser Ablation. J. Appl. Phys. **32**, 4103-4106 (1993).
- [Bil] S. Bilodeau, J. Roeder, P. Van Buskirk und P. Kirilin. MOCVD BST for High Density DRAM Applications. Proceedings of the CVD Technologies for Inter-level Dielectrics and Interconnects Symposium West.
- [Bil96] S. Bilodeau, P. Van Buskirk, R. Carl, P. Kirilin, S. Streiffer, C. Basceri und A. Kingon. Dielectric Properties of Very Thin Films of Ba_{0,70}Sr_{0,30}TiO₃. Solid State Devices and Materials Meeting (1996).
- [Bil98] S.M. Bilodeau, R. Carl, P.C. Van Buskirk, J.F. Roeder, C. Basceri, S.E. Lash, C.B. Parker, S.K. Streiffer und A.I. Kingon. Dielectric Properties and Microstructure of Thin BST Films. Journal of The Korean Physical Society **32** (S), 1591-1594 (1998).
- [Bis98] C. Bisch, G. Llauro und Y.B. Wang. Control of Gas-Phase Nucleation and Flow Visualization in a Special Cold-Wall CVD Reactor. European Physical Journal-Applied Physics **3** (1), 41-47 (1998).
- [Böt94] U. Böttger. Dielektrische Dispersion durch Domänenwandrelaxationen. Dissertation, RWTH Aachen (1994).
- [Bra93] D. Margevich. The processes of Formation and Epitaxial Alignment of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Metallo-Organic Decomposition. J. Appl. Phys. **73**, 961-970 (1993).
- [Bus95] B.C. Van Buskirk, J.F. Roeder und S. Bilodeau. Manufacturing of Perovskite Thin Films Using Liquid Delivery MOCVCD. Integrated Ferroelectrics **10**, 9-22 (1995).

- [Cav95] R.J. Cava, W.F. Peck, J.J. Krajewski und D.A. Fleming. Compensation of Temperature Coefficient of the Dielectric Constant of Barium Strontium Titanate. *Applied Physics Letters* **67** (25), 3813-3815 (1995).
- [Che93] X. Chen, A.I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello und K.Y. Hsieh. Characterization of Conduction in PZT Thin Films Produced by Laser Ablation Deposition. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 355-363 (1993).
- [Cha76] N.-H. Chan und D.M. Smyth. Defect Chemistry of BaTiO₃. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1584-1585 (1976).
- [Cha81] N.-H. Chan, R.K. Sharma und D.M. Smyth. Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 556-562 (1981).
- [Che96a] H.F. Cheng. Structural and optical properties of laser deposited ferroelectric (Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃ thin films. *J. Appl. Phys.* **79** (10), 7965-7971 (1996).
- [Che96b] H.M. Chen, J.M. Lan, J.L. Chen und J. Ya-min Lee. Time Dependent and Trap-Related Current Conduction Mechanism in Ferroelectric Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ films. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1713-1715 (1996).
- [Chi90a] Y.M. Chiang und T. Tagaki. Grain Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3278-3285 (1990).
- [Chi90b] Y.M. Chiang und T. Tagaki. Grain Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3286-3291 (1990).
- [Chi95] V. Chivukula, J. Ilowski, I. Emesh, D. McDonald, P. Leung und M. Sayer. Dielectric Properties of Ferroelectric Thin Films in the Frequency Range of MHz-GHz. *Integr. Ferroelectrics* **10**, 247-255 (1995).
- [Col41] K.S. Cole und R.H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics. *J. Chem. Phys.* **9**, 341-351 (1941).
- [Cop97] M. Copel, P.R. Duncombe, D.A. Neumayer, T.M. Shaw und R.M. Tromp. Metallization Induced Band Bending of SrTiO₃ (100) and Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3227-3229 (1997).
- [Dan67] V.V. Daniel. *Dielectric Relaxations*. London: Academic Press **VI** (1967).
- [Dau95] Ph. Daubenspeck. Entwicklung und Aufbau eines ultraschnellen Impulsgenerators für die Messung von ferroelektrischen Dünnschichten im Nanosekundenbereich. Diplomarbeit (D403) am Institut für Werkstoffe der E-Technik, Aachen (1995).

- [Dav51] D.W. Davidson und R.H. Cole. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and N-Propanol. *J. Chem. Phys.* **19**, 1484-1490 (1951).
- [Dav53] L. Davis und L.G. Rubin. Some Dielectric Properties of Barium-Strontium Titanate Ceramics at 3000 Megacycles. *J. Appl. Phys.* **24**, 1194-1197 (1953).
- [Deb52] P. Debye und J.O. Edwards. Long-Lifetime Phosphorescence and the Diffusion Process. *J. Chem. Phys.* **20**, 236-239 (1952).
- [Die95] G.W. Dietz, W. Antpöhler, M. Klee und R. Waser. Electrode Influence on the Charge Transport through SrTiO₃ Thin Films. *J. Appl. Phys.* **78**, 6113-6121 (1995).
- [Die96] G.W. Dietz. SrTiO₃ Dünnschichten unter dem Einfluß elektrischer Gleichfelder. Dissertation RWTH Aachen (1996).
- [Die97] G.W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S.K. Streiffer, C. Basceri und A.I. Kingon. Leakage Currents in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin Films for Ultrahigh-Density Dynamic Random Access Memories. *J. Appl. Phys.* **82** (5), 2359-2364 (1997).
- [Egu97] K. Eguchi und M. Kiyotoshi. Chemical Vapor Deposition of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films for Application in Gigabit Scale Dynamic Random Access Memories. *Integrated Ferroelectrics* **14**, 33-42 (1997).
- [Eim93] T. Eimori, Y. Ohno, H. Kimura, J. Matsufusa, S. Kishimura, A. Yoshida, H. Sumitani, T. Maruyama, Y. Hayashide, K. Moriizumi, T. Katayama, M. Asakura, T. Horikawa, T. Shibano, H. Itoh, K. Sato, K. Namba, T. Nishimura, S. Satoh und M. Miyoshi. A Newly Designed Planar Stacked Capacitor Cell with High Dielectric Constant Film for 256Mbit DRAM. *IEEE*, 631-634 (1993).
- [Faz94] P.C. Fazan. Trends in the Development of ULSI DRAM Capacitors. *Integr. Ferroelectrics* **4**, 247-256 (1994).
- [Fle95] N.H. Fletcher, A.D. Hilton und B.W. Ricketts. Optimization of Energy Storage Density in Ceramic Capacitors. *J. Phys. D: Applied Physics* **29**, 253-258 (1996).
- [Frö49] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics*. Clarendon Press, Oxford (1949).
- [Fuj92] E. Fujii, Y. Uemoto, S. Hayashi, T. Nasu, Y. Shimada, A. Matsuda, M. Kibe, M. Azuma, T. Otsuki, G. Kano, M. Scott, C.A. Paz de Araujo. ULSI DRAM Technology: Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Film of 1.3 nm Equivalent SiO₂ Thickness and 10⁻⁹ A/cm² Leakage Current. *IEEE. IEDM Conf.* **92**, 267-270 (1992).
- [Fuk94] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numuta und A. Nishimura. Current-Voltage Characteristics of Electron-Cyclotron-Resonance Sputter-Deposited SrTiO₃ Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5255-5288 (1994).

- [Fuk95] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numuta und A. Nishimura. Temperature Dependence of Dielectric Absorption Current of SrTiO₃ Thin Film Capacitor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1291-1292 (1995).
- [Fuk96] Y. Fukuda, K. Numuta, K. Aoki und A. Nishimura. Origin of Dielectric Relaxation Observed for Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin-Film Capacitor. *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, 5178-5180 (1996).
- [Gao99] Y. Gao, P. Alluri, S. He, M. Engelhard, A. S. Lea, J. Finder, B. Melnick und R. L. Hance. Surface Roughness and Growth Texture of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Formed by MOCVD. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 29-34 (1999).
- [Got95] J. Gottschald. Untersuchung der dielektrischen Relaxation keramischer Dünnschichten für ULSI-DRAMs unter Verwendung einer zu optimierenden Meßapparatur. Diplomarbeit (D413) am Institut für Werkstoffe der E-Technik, Aachen (1995).
- [Gro94] K.-O. Grosse-Holz, J.F.M. Cillessen, P.W.M. Blom und R. Waser. Epitaxial Growth and Characterization of La doped SrTiO₃ Thin Films. *Proceedings of the Electroceramics IV*, Aachen, ISBN 3-86073-287-0, **2**, 883-886 (1994).
- [Guo81] T. Guo und W. Guo. A Transient-State Theory of Dielectric Relaxation and the Curie-von Schweidler Law. IIT Research Institute (1981).
- [Gur91] V.L. Gurevich, A.K. Tagantsev: Intrinsic Dielectric Loss in Crystals, *Advances in Physics* **41** (6), 719-767 (1991).
- [Gus96] M.C. Gust, L.A. Momoda und M.L. Mecartney. Influence of Strontium Concentration on the Microstructure and Electrical Properties of Sol-Gel Derived Barium Strontium Titanate Thin Films. *Materials Research Society Symp. Proc.* **433** (5), 27-32 (1996).
- [Hav66] S. Havriliak und S. Negami. A Complex Plane Analysis of A-Dispersions in some Polymer Systems. *J. Polymer Science, Pt C*, **14**, 99-117 (1966).
- [Hec00] Final Technical Report HECTOR 300, Esprit Project 26381 (2000)
- [Hil96] A.D. Hilton und B.W. Ricketts. Dielectric Properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Ceramics. *J. Phys. D: Applied Physics* **29**, 1321-1325 (1996).
- [Hir92] T. Hirano, T. Fujii, K. Fujino, K. Sakuta und T. Kobayashi. Epitaxial SrTiO₃ Thin Films Grown by ArF Excimer Laser Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L511-L514 (1992).
- [Hof94] S. Hoffmann, M. Klee und R. Waser. Preparation of La Doped SrTi_{1-y}Zr_yO₃ (y=0...1) Dielectric Ceramic Thin Films. *Proceedings of the Electroceramics IV*, Aachen, ISBN 3-86073-287-0, **2**, 1353-1356 (1994).

- [Hor94] T. Horikawa, N. Mikami, H. Ito, Y. Ohno, T. Makita und K. Sato. $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ Films for 256 Mbit DRAM. IEIC Trans. Electron **E77** (3), 385-391 (1994).
- [Hor95] T. Horikawa, T. Makita, T. Kuroiwa und N. Mikami. Dielectric Relaxation of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films. Jap. J. Appl. Phys. **34**, 5478-5482 (1995).
- [Hor97] T. Horikawa, T. Kawahara, M. Yamamuka und K. Ono. Degradation in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films under DC and Dynamic Stress Conditions. IEEE, **82-89** (1997).
- [Hor99] T. Horikawa, T. Masayoshi, T. Kawahara, M. Yamamuka, N. Hirano, T. Sato, S. Matsunao, T. Shibano, F. Uchikawa, K. Ono und T. Oomori. Chemical Vapor Deposition Technology of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films for Gbit-Scale Dynamic Random Access Memories. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **541**, 3-10 (1999).
- [Hsu95] W.Y. Hsu, J.D. Luttmmer, R. Tsu, S. Summerfelt, M. Bedekar, T. Tokumoto und J. Nulman. Direct Current Conduction Properties of Sputtered $\text{Pt}/(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ Thin Films Capacitors. Applied Physics Letters **66** (22), 2975-2977 (1995).
- [Hsu96] S.R. Jeong, J.K. Seong und S.Y. Yung. The Effects of the Precursor Solutions on the Structure and the Properties of Sol-Gel Derived BST Thin Films. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **433** (5), 69-74 (1996).
- [Hwa95] C.S. Hwang, S.O. Park, C.H.J., C.S. Kang, K.H.-K., S.I. Lee und M.Y. Lee. Deposition of Extremely Thin $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films for Ultra-Large Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Application. Appl. Phys. Letters **67**, 2819-2821 (1995).
- [Iij92] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki und H. Terauchi. Atomic Layer Growth of Oxide Thin Films with Perovskite-Type Structure by Reactive Evaporation. J. Appl. Phys. **72**, 2840-2845 (1992).
- [Iva95] D. Ivanov, M. Caron, L. Ouellet, S. Blain, N. Hendricks und J. Currie. Structural and Dielectric Properties of Spin-On Barium-Strontium Titanate Thin Films. J. Appl. Phys. **77**, 2666-2671 (1995).
- [Jia95] Q.X. Jia, D.S. Zhou, X.D. Wu, S.R. Foltyn, P. Tiwari und E. Mitchell. Characterization of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Film Capacitors Produced by Pulsed Laser Deposition. Integrated Ferroelectrics **10**, 73-79 (1995).
- [Jo96] W. Jo, D.C. Kim, H.M. Lee und K.Y. Kim. Leakage Current Behaviors of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films on Pt, RuO_2 and Pt/RuO_2 Bottom Electrodes. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **433** (5), 57-62 (1996).
- [Jon83] A.K. Jonscher. Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dielectric Press London (1983).

- [Jon96] A.K. Jonscher. Universal Relaxation Law. Chelsea Dielectrics Press, London (1996).
- [Kam91] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, P.C. Joshi und A. Mansingh. Structural and Optical Properties of Sol-Gel-Processed BaTiO₃ Ferroelectric Thin Films. Appl. Phys. Lett. **59**, 3547-3549 (1991).
- [Kan96] C.S. Kang, C.S. Hwang, H.J. Cho, B.T. Lee, S.O. Park, J.W. Kim, H. Horii, S.I. Lee, Y.B. Koh und M.Y. Lee. Preparation and Electrical-Properties of SrTiO₃ Thin-Films Deposited by Liquid Source Metal-Organic Chemical-Vapor-Deposition (MOCVD). Jap. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **35** (9B) 4890-4895 (1996).
- [Kan97] C.S. Kang, H.J. Cho, C.S. Hwang, B.T. Lee, K.H. Lee, H. Horii, W.D. Kim, S.I. Lee und M.Y. Lee. Deposition Characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ Thin-Films by Liquid Source Metal-Organic Chemical-Vapor-Deposition at Low Substrate Temperatures. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **36** (11), 6946-6952 (1997).
- [Kaw93] H. Kawano, K. Morii und Y. Nakayama. Effects of Crystallization on Structural and Dielectric Properties of Thin Amorphous Films of Ba_{1-x}TiO₃-Sr_xTiO₃ (x=0-0.5, 1.0). J. Appl. Phys. **73**, 5141-5146 (1993).
- [Kaw95] T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki und K. Ono. Surface Morphologies and Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Films Prepared by Two-Step Deposition of Liquid Source Chemical Vapor Deposition. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5077-5082 (1995).
- [Kaw96] T. Kawahara, M. Yamamuka, T. Makita, J. Naka, A. Yuuki, N. Mikami und K. Ono. (Ba,Sr)TiO₃ Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition on Ru Electrodes. Jap. J. Appl. Phys. **35**, 4880-4885 (1996).
- [Kin96] A.I. Kingon, S.K. Streiffer, C. Basceri und S.R. Sommerfelt. High-Permittivity Perovskite Thin films for Dynamic Random Access Memories. Proc. Mat. Res. Soc., 46-52 (1996).
- [Kir95] P. Kirlin, S. Bilodeau und P. v. Buskirk. MOCVD of BaSrTiO₃ for ULSI DRAMs. Integrated Ferroelectrics **7**, 307-318 (1995).
- [Kla94] F.M. Klaassen. IC Technology and Techniques. Vorlesungsumdruck RWTH Aachen (1994).
- [Kle92] M. Klee, U. Mackens und A. de Veirman. PbZr_xTi_{1-x}O₃ Films Produced by a Modified Sol-Gel Technique: Thin Film Growth and Electrical Properties. Proceedings of the 2nd Int. Symp. on Domain Structure of Ferroelectrics and Related Materials, Nantes (1992).

- [Kli83] H. Kliem. Untersuchungen zur Dielektrischen Relaxation im Zeitbereich in Al₂O₃. Dissertation, RWTH Aachen (1983).
- [Kna96] L.A. Knauss, J.M. Pond, J.S. Horwitz und D.B. Chrisey. The Effect of Annealing on the Structure and Dielectric Properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Ferroelectric Thin Films. *Applied Physics Letters* **69**, 25-27 (1996).
- [Kot96] D.E. Kotecki. High-K Dielectric Materials for DRAM Capacitors. *Semiconductor International*, 109-116 (1996).
- [Koy91] K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, S. Ohya, Y. Miyasaka und T. Kikkawa. A Stacked Capacitor with (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ for 256M DRAM. *IEEE*, 823-826 (1991).
- [Krö56] F.A. Kröger und H.J. Vink. In *Solid State Physics*. Academic Press, New York (1956).
- [Kwo98] H.J. Kwon, W. Jo, H.H. Kim, Y.W. Jeong, J.S. Lee, H.R. Yoon, I.S. Ban und J.R. Bogert. Quantitative X-Ray-Fluorescence Characterization of BST Films Grown by MOCVD. *Journal of the Korean Physical Society* **32** (S), 1559-1561 (1998).
- [Lan81] Landolt-Börnstein. *Ferroelektrika und verwandte Substanzen*. Band 16, Teilband a: Oxide, Springer-Verlag (1981).
- [Lee98] W.J. Lee, R.R. Woolcott, C. Basceri, H.Y. Lee, S.K. Streiffer, A.I. Kingon und D.Y. Yang. Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared by Liquid Delivery MOCVD. *Journal of the Korean Physical Society* **32** (S), 1652-1656 (1998).
- [Mar96] P.A. Markovin, W. Kleemann, R. Lindner, V.V. Lemanov, O.Y. Korshunov und P.P. Syrnikov. A Crystal Optical Study of Phase Transitions in Sr_{1-x}Ba_xTiO₃ Single Crystals. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2377-2388 (1996).
- [McM94] L.D. McMillan. Deposition of Barium Strontium Titanate and Strontium Titanate via Liquid Source Chemical Vapor Deposition. *Integrated Ferroelectrics* **5**, 97-102 (1994).
- [Mec79] F. Meca und A.K. Jonscher. Dielectric studies on sintered tantalum electrolytic capacitors. *Thin solid films* **59**, 201-219 (1979).
- [Mih95a] T. Mihara und H. Watanabe. Electronic Conduction Characteristics of Sol-Gel Ferroelectric PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ Thin Film Capacitors: Part I. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5664-5673 (1995).
- [Mih95b] T. Mihara und H. Watanabe. Electronic Conduction Characteristics of Sol-Gel Ferroelectric PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ Thin Film Capacitors: Part II. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5674-5682 (1995).

- [Mor95] K. Morii, H. Kawano, I. Fujii, T. Matsui und Y. Nakayama. Dielectric Relaxation in Amorphous Thin Films of SrTiO₃ Thin Films at Elevated Temperatures. *J. Appl. Phys.* **78**, 1914-1919 (1995).
- [Mot71] N.F. Mott und E.A. Davis. *Electronic Processes in Mon-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1971).
- [Nak95] T. Nakamura, Y. Yamanaka, A. Morimoto und T. Shimizu. Effect of Oxygen Pressure on (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ Thin Films by Pulsed Laser Ablation. *Journal of Applied Physics* **34**, 5150-5153 (1995).
- [Naz95] A. Nazeri, M. Kahn und T. Kidd. Strontium-Barium-Titanate Thin Films by Sol-Gel Processing. *Journal of Materials Science Letters* **14**, 1085-1088 (1995).
- [Nei99] D. O'Neill und J.M. Gregg. The Effect of Atmospheric Water Vapour on the Temperature Dependence of Capacitance in Ba_xSr_{1-x} Thin Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 35-40 (1999).
- [Neu86] H. Neumann und G. Arlt. Maxwell-Wagner Relaxation and Degradation of SrTiO₃ and BaTiO₃ Ceramics. *Ferroelectrics* **69**, 179-186 (1986).
- [Nik87] G.A. Niklasson. Fractal Aspects of the Dielectric Response of Charge Carriers in Disordered Materials. *J. Appl. Phys.* **62** (R1-R14), (1987).
- [Num95] K. Numata, Y. Fukuda, K. Aoki und A. Nishimura. Analysis of Resistance Degradation of SrTiO₃ and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Thin Films. *Jpn. J Appl. Phys.* **34**, 5425-5429 (1995).
- [Ohn94] Y. Ohno, T. Horikawa, H. Shinkawata, K. Kashihara, T. Kuroiwa, T. Okudaira, Y. Hashizume, K. Fukumoto, T. Eimori, T. Shibano, K. Arimoto, H. Itoh, T. Nishimura und H. Miyoshi. A Memory Cell Capacitor with Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST) Film for Advanced DRAMs. *IEEE*, 149-150 (1994).
- [Out95] A. Outzourhit, J.U. Trefny, T. Kito, A. Yarar Naziripour und A.M. Hermann. Fabrication and Characterization of Ba_{1-x}Sr_{1-x}TiO₃ Tunable Thin Film Capacitors. *Thin Solid Films* **259**, 218-224 (1995).
- [Par96] S.O. Park, C.S. Hwang, H.J. Cho, C.S. Kang, H.K. Kang, S.I. Lee und M.Y. Lee. Fabrication and Electrical Characterization of Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt Capacitors for Ultralarge-Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Applications. *Journal of Applied Physics* **35**, 1548-1552 (1996).
- [Pen94] C.J. Peng und S.B. Krupanidhi. Structures and Electrical Properties of Barium Strontium Titanate Thin Films Grown by Multi-Ion-Beam Reactice Sputtering Technique. *J. Mat. Res.* **10**, 708-726 (1994).

- [Per96] W. Perez, S. Sen, J. Cordero, E. Ching-Prado, R.S. Kati-Yar, J.S. Horwitz und L.A. Knauss. Characterization of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ Pulsed Laser Deposition Thin Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **433** (5), 63-68 (1996).
- [Pin92] R.F. Pinizzotto, E.G. Jacobs, H. Yang, S.R. Summerfelt und B.E. Gnade. Cross-Sectional TEM Studies of Barium Strontium Titanate Deposited on Silicon by Pulsed Laser Ablation. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **243**, 463-468 (1992).
- [Pop95] U. Poppe. Herstellung von Oxidschichten mit physikalischen Methoden: Sputtern, reaktives Aufdampfen, Laserablation. In *Elektrokeramische Materialien*. 26. IFF-Ferienkurs, B4.1-38, ISBN 3-89336-146-4 (1995).
- [Qad95] S.B. Qadri, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey, R.C.Y. Auyeung und K.S. Grabowski. X-Ray Characterization of Extremely High Quality $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Applied Physics Letters* **66** (13), 1605-1607 (1995).
- [Ree96] W.S. Rees. *CVD of Nonmetals*. Weinheim (1996).
- [Rod96] N. Rodrigues, J. Philip, H. Sreemoolanathan und M.T. Sebastian. Elastic and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ Ceramics. *Journal Of Applied Physics* **35**, 673-676 (1996).
- [Rup61] G. Rupprecht, R.O. Bell und B.D. Silverman. Nonlinearity and Microwave Losses in Cubic Strontium-Titanate. *Phys. Rev.* **123**, 97-98 (1961).
- [Rup62] G. Rupprecht und R.O. Bell. Microwave Losses in Strontium Titanate above the Phase Transition. *Phys. Rev.* **125**, 1915-1920 (1962).
- [Sak90] T. Sakuma, S. Yamamichi, S. Matsubara, H. Yamaguchi und Y. Miyasaka. Barrier Layers for Realization of High Capacitance Density in SrTiO_3 Thin Film Capacitor on Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2431-2433 (1990).
- [Say71] M. Sayer, A. Mansingh, J.M. Reyes und G. Rosenblatt. Polaronic Hopping Conduction in Vanadium Phosphate Glasses. *J. Appl. Phys.* **42**, 2857-2864 (1971).
- [Say91] G. Yi. M. Sayer. Sol-gel Processing of Complex Oxide Films. *Ceram. Bull.* **70**, 1173-1179 (1991).
- [Sch07] E. von Schweidler. Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Ann. Phys.* **24**, 711-770 (1907).
- [Sch95] M. Schumacher, G.W. Dietz und R. Waser. Dielectric Relaxation of Perovskite-Type Oxide Thin films. *Integrated Ferroelectrics* **10**, 231-245 (1995).
- [Sch98] M. Schumacher. Relaxationsphänomene in keramischen Dünnschichten für zukünftige hochintegrierte Halbleiterspeicher. *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 535*. Düsseldorf: VDI Verlag (1998).

- [Sch96] P. Schäfer. Aufbau und Optimierung eines logarithmischen Stromverstärkers zur Relaxationsmessung an dielektrischen Dünnschichten. Studienarbeit (S279) am Institut für Werkstoffe der E-Technik (1996).
- [Sch97a] R.W. Schwartz. Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films. *Chemistry of Materials* **9** (11), 2325-2340 (1997).
- [Sch97b] M. Schumacher, S. Manetta und R. Waser. Dielectric Relaxation Phenomena in Superparaelectric and Ferroelectric Ceramic Thin Films and the Relevance with Respect to High Density DRAM and FRAM Applications. *Journal de Physique IV* (1997).
- [Sha89] A.S. Shaikh, R.W. Vest und G.M. Vest. Dielectric Properties of Ultra Fine Grained BaTiO₃. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control* **36**, 407-412 (1989).
- [Shi96] Y. Shimada, A. Inoue, T. Nasu, Y. Nagano, A. Matsuda, K. Arita, Y. Uemoto, E. Fujii und T. Otsuki. Time-Dependent Leakage Current Behavior of Integrated Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin Film Capacitors during Stressing. *Journal Of Applied Physics* **35**, 4919-4924 (1996).
- [Smy84] D.M. Smyth. Effect of Impurities on Electrical Conductivity of Capacitor Dielectrics. *Proceedings of the First China-U.S. Seminar on the Microstructure and Properties of Ceramic Materials, Shanghai*, 399-409 North-Holland, Amsterdam (1984).
- [Son96] S. Sone, H. Yabuta, Y. Kato, T. Iizuka, S. Yamamichi, H. Yamaguchi, P. Y. Lesaichere, S. Nishimoto und M. Yoshida. Low Temperature Deposition of (Ba,Sr)TiO₃ Films by Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition. *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, 5089-5093 (1996).
- [Spi95a] A. Spitzer. Dielektrische Schichten für die Speicherzelle in DRAMs. In *Elektrokeramische Materialien. 26. IFF-Ferienkurs, C3.1-14*, ISBN 3-89336-146-4 (1995).
- [Spi95b] G.A.C.M. Spierings und P.K. Larsen. Ferroelectric memories: Principles, technology and properties. In *Elektrokeramische Materialien. 26. IFF-Ferienkurs, C7.1-18*, ISBN 3-89336-146-4 (1995).
- [Sta94] G.T. Stauf, S. Bilodeau und P.C. VanBuskirk. BaSrTiO₃ Films for Compact High-Density Capacitors. *CARTS* (1994)
- [Str95] S.K. Streifer, C. Basceri, A.I. Kingon, S. Lipa, S. Bilodeau, R. Carl und P.C. VanBuskirk. Dielectric Behavior of CVD (Ba,Sr)TiO₃ thin films on Pt/Si. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995).

- [Str96] S.K. Streiffer, C. Basceri, A.I. Kingon, S. Lipa, S. Bilodeau, R. Carl und P.C. van Buskirk. Dielectric Behavior of CVD (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films on Pt/Si. Proceedings of the MRS Symposium **415**, 219-224 (1996).
- [Sud94] C. Sudhama, A.C. Campbell, P.D. Maniar, R.E. Jones, R. Moazzami, C.J. Mogab und J.C. Lee. A Model for Electrical Conduction in Metal-Ferroelectric-Metal Thin Film Capacitors. *J. Appl. Phys.* **75**, 1014-1022 (1994).
- [Sya88] U. Syamaprasad, R.K. Galgali und B.C. Mohanty. Dielectric Properties of the Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ System. *Materials Letter* **7** (5,6), 197-200 (1988).
- [Tag] A.K. Tagantsev. Phonon Mechanisms of Intrinsic Dielectric Loss in Crystal. Ferroelectric Ceramics, Monte Verita, Birkhäuser Verlag Basel, 127-145.
- [Tag84] A.K. Tagantsev. Dielectric Losses in Displacive Ferroelectrics. *Sov. Phys. JETP* **59**, 1290-1297 (1984).
- [Tag95] A.K. Tagantsev, A.L. Kholkin, E.L. Brooks und N. Setter. Effect of Ferroelectric Polarization on Current Response of PZT Thin Films. *Integr. Ferroelectrics* **10**, 189-204 (1995).
- [Tak94] K. Takemura, T. Sakuma, und Yoichi Miyasaka. High Dielectric Constant (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared on RuO₂/Sapphire. *Appl Phys. Lett.* **64**, 2967-2969 (1994).
- [Tay95] G.W. Taylor und A.I. Kingon (Herausgeber). Proceedings of the ISIF 1995, Colorado Springs in *Integr. Ferroelectrics* **10** und **11** (1995).
- [Tsu95] R. Tsu, H.Y. Liu, W.Y. Hsu, S. Summerfelt, K. Aoki und B. Gnade. Correlations of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Materials and Dielectric Properties. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **361**, 275-280 (1995).
- [Van95] P.C. Van Buskirk, J.F. Roeder und S. Bilodeau. Manufacturing of Perovskite Thin Films Using Liquid Delivery MOCVD. *Integrated Ferroelectrics* **10**, 9-22 (1995).
- [Vol94] M. Vollmann und R. Waser. Grain Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates: Space Charge Layer Width. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 235-243 (1994).
- [Vol96] M. Vollmann. Elektronische Korngrenzeigenschaften akzeptordotierter SrTiO₃-Dielektrika. Dissertation RWTH Aachen (1996).
- [Vol97] M. Vollmann, R. Hagenbeck und R. Waser. Grain-Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates: Inversion Layer and Low-Field Conduction. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2301-2314 (1997).

- [War96] W.L. Warren, D. Dimos und R.M. Waser. Degradation Mechanisms in Ferroelectric and High-Permittivity Perovskites. Proceedings of the MRS Bulletin, 40-45 (1996).
- [Was90a] R. Waser, T. Baiatu und K.-H. Härdtl. DC Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1645-1653 (1990).
- [Was90b] R. Waser, T. Baiatu und K.-H. Härdtl. DC Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: II, Single Crystals. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1654-1662 (1990).
- [Was92] R. Waser und M. Klee. Theory of Conduction and Breakdown in Perovskite Thin Films. Integrated Ferroelectrics **2**, 23-40 (1992).
- [Was94] R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg und Ch. Hoffmann (Herausgeber). Proceedings of the Electroceramics IV, Aachen. ISBN 3-86073-287-0, **1, 2** (1994).
- [Was95a] R. Waser. Defect Chemistry of Dielectric Alkaline Earth Titanates. In Elektrokeramische Materialien. 26. IFF-Ferienkurs, C2.1-29, ISBN 3-89336-146-4 (1995).
- [Was95b] R. Waser. Polarization, Conduction and Breakdown in Non-Ferroelectric Perovskite Thin Films. In Science and Technology of Electroceramic Thin Films. NATO ASI Series E: Applied Sciences **284**, 223-248, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
- [Was96] R.M. Waser. Microstructure of Ceramic Thin films. Solid State & Mater. Science **1**, 706-714 (1996).
- [Was97a] R. Waser. Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors. Integrated Ferroelectrics **15**, 39-51 (1997).
- [Was97b] R. Waser und S. Hoffmann. Microstructure-Property Relationships of (Ba,Sr)TiO₃ Films. J. Korean Phys. Soc. (1997).
- [Wer91] K. Weron. A Probabilistic Mechanism Hidden Behind the Universal Power Law for Dielectric Relaxation: General Relaxation Equation. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 9151-9162 (1991).
- [Wie94] E. Wiener-Avneer. Artificially Engineered Pyroelectric Sr_{1-x}Ba_xTiO₃ Superstructure Films. Appl. Phys. Lett. **65**, 1784-1786 (1994).
- [Wil70] G. Williams und D.C. Watts. Non-symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. Trans. Faraday Soc. **66**, 80-85 (1970).
- [Win73] H.J. Wintle. Absorption Current, Dielectric Constant and Dielectric Loss by the tunneling mechanism. J. Appl. Phys. **44**, 2514-2519 (1973).

- [Win74] H.J. Wintle. Absorption Currents and Steady Currents in Polymer Dielectrics. *J. Non-Cryst. Sol.* **15**, 471-486 (1974).
- [Wol85] D.R. Wolters und J.J. van der Schoot. Kinetics of Charge Trapping in Dielectrics. *J. Appl. Phys.* **58**, 831-837 (1985).
- [Wou95] D.J. Wouters, G.J. Willems und H.E. Maes. Electrical Conductivity in Ferroelectric Thin Films. Proceedings of the 1st European Meeting on Integrated Ferroelectrics, 250-256 (1995).
- [Wu95] Y. Wu, E.G. Jacobs, R.F. Pinizotto, R. Tsu, H.Y. Liu, S.R. Summerfelt und B.E. Gnade. Microstructural and Electrical Characterization of Barium Strontium Titanate Thin Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **361**, 269-274 (1995).
- [Yam92] S. Yamamichi, T. Sakuma, T. Hase und Y. Miyasaka. SrTiO₃ and (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Preparation by Ion Beam Sputtering and their Dielectric Properties. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **243**, 297-302 (1992).
- [Yam96] M. Yamamuka, T. Kawahara, A. Yuuki und K. Ono. Reaction Mechanism and Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics* **35**, 2530-2535 (1996).
- [Yoo95] S.G. Yoon, J. Lee und A. Safari. Characterization of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Thin Films by the Laser Ablation Technique and their Electrical Properties with Different Electrodes. *Integrated Ferroelectrics* **7**, 329-339 (1995).
- [Yos92] M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda und H. Koinuma. Two-Dimensional Epitaxial Growth of SrTiO₃ Films on Carbon-Free Clean Surface of Nb-doped SrTiO₃ Substrate by Laser Molecular Beam Epitaxy. *Jap. J. Appl. Phys.* **31**, 3664-3666 (1992).
- [Yos93] M. Yoshida, H. Yamaguchi, T. Sakuma und Y. Miyasaka. Chemical Vapor Deposition of (Ba,Sr)TiO₃. *Electrochemical Society Meeting* (1993).
- [Yuu95] A. Yuuki, M. Yamamuka, T. Makita, T. Horikawa, T. Shibano, N. Hirano, H. Maeda, N. Mikami, K. Ono, H. Ogata und H. Abe. Novel Stacked Capacitor Technology for 1 Gbit DRAMs with CVD-(Ba,Sr)TiO₃ Thin Films on a Thick Storage Node of Ru. Proceedings of the IEDM, 115-117 (1995).
- [Zin90] O. Zinke und H. Brunswig: *Lehrbuch der Hochfrequenztechnik*, **1** (4) Berlin Heidelberg New York Tokio: Springer-Verlag (1990).
- [Zur99] P. Zurcher, C.J. Tracy, R.E. Jones, P. Alluri, P.Y. Chu, B. Jiang, M. Kim, B.M. Melnick, M.V. Raymond, D. Roberts, T.P. Remmel, T.L. Tsai, B.E. White, S. Zafar und S.J. Gillespie. Barium Strontium Titanate Capacitors for Embedded DRAM. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 11-22 (1999).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Den Herren Dr. Alexander Gschwandtner (Xandl) und Dr. Oswald Spindler (Ossi) für die fachliche und nicht zu übertreffende „soziale“ Betreuung während meiner Promotion. Ein besseres Team gibt es nicht.

Herrn Prof. Dr. Ignaz Eisele für seine Bereitschaft mich als „Externen“ aufzunehmen sowie für die unkomplizierte Betreuung von Seite der Hochschule.

Herrn Prof. Dr. Kurt Hoffmann für die Zweitbegutachtung dieser Doktorarbeit.

Herrn Dr. Helmut Gunther für die Möglichkeit, nach mehreren Werkstudententätigkeiten und der Diplomarbeit nunmehr auch die Dissertation in seiner Abteilung CPS bei Infineon Technologies AG in München durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Heiner Ryssel für die Möglichkeit der Durchführung diverser Untersuchungen an seinem Institut sowie allen Mitarbeitern des Fraunhofer Instituts und des Lehrstuhls für elektronische Bauelemente für die freundliche Aufnahme sowie für die gute Zusammenarbeit.

Den Herren Dr. Anton Kiendl und Helmut Schmuck sowie Frau Barbara Jobst für die Unterstützung bei den morphologischen Untersuchungen.

Dem Forschungsinstitut Jülich für die Unterstützung bei den elektrischen Untersuchungen.

Herrn Stefan Miedl und Herrn Frank Schienle sowie Frau Nicole Sacher für die Bereitstellung von Proben.

Den bisherigen Absolventen der Xandlschen Reifeprüfung Frau Dr. Gudrun Innertsberger, Herrn Dr. Andreas Graßl, Herrn Dr. Alexander Mattheus sowie Herrn Jürgen Sellmaier für viel Spaß in den letzten drei Jahren.

Meiner gesamten Familie, allen voran meinen Eltern, ohne deren Unterstützung - nicht nur in finanzieller Hinsicht - diese Arbeit nicht in der Form zustande gekommen wäre wie sie jetzt ist.

Meiner Frau Dagmar für so manche mentale Unterstützung und für die viele Geduld, die sie vor allem in den letzten Wochen und Monaten für mich aufbrachte.

Allen Freunden und Bekannten für all das, was außerhalb der wissenschaftlichen Arbeit zur Motivation und Entspannung beigetragen hat.